

**Einfluß longitudinaler Magnetfelder
auf die Widerstandsanomalie von
Hydriden verdünnter Ni(Fe)-Legierungen**

Karl-Albert Kohler

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551905_0016

Einfluß longitudinaler Magnetfelder auf die
Widerstandsanomalie von Hydriden verdünnter
Ni(Fe)-Legierungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Karl-Albert Kohler
München, 31.1.1975



1. Berichterstatter: Professor Dr. J. Brandmüller

2. Berichterstatter: Professor Dr. K. Stierstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 2.6.1975

Herrn Dr. H.J. Bauer möchte ich für die Themenstellung
und die Betreuung der Arbeit

und

Herrn Professor Dr. J. Brandmüller für die Aufnahme an
den Lehrstuhl danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Hochkonzentrierte Wasserstoffphasen des Nickels weisen - wie in vorausgegangenen Untersuchungen gezeigt werden konnte - Tieftemperaturanomalien des elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität dann auf, wenn Eisenatome im Nickelgitter verdünnt gelöst sind. Zur Erhärtung der früheren Interpretation dieses Verhaltens im Sinne des Kondoeffekts war es notwendig, in systematischen Versuchen den Zusammenhang beispielsweise des elektrischen Widerstands mit der Temperatur und dem Verdünnungsgrad des Eisens zu prüfen und mit der Theorie zu vergleichen. Insbesondere erschien es wünschenswert, als weiteres Kriterium das Verhalten der magnetischen Widerstandsänderung heranzuziehen, da durch das Einwirken von Magnetfeldern die als Kondoeffekt bezeichnete elastische Spin-Flip-Streuung der Leitfähigkeitselektronen an den Fremdmomenten wegen deren Ausrichtung im Feld vermindert und schließlich ganz abgebaut wird.

Zur Durchführung der Experimente wurde ein Meßeinsatz für variable Probentemperaturen in einen vorhandenen Kryostaten mit Feldspule eingebaut. In umfangreichen Vorarbeiten konnte ein Probenpräparationsverfahren gefunden werden, das für verdünnte Ni(Fe)-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung und Reinheit bezüglich der Vollständigkeit der Hydridbildung und der Veränderung des elektrischen Widerstands der Proben auf Grund des Wasserstoffeinbaus reproduzierbare Ergebnisse lieferte.

Es zeigte sich, daß der elektrische Widerstand von Ni(Fe)-H bei etwa 15 K ein Minimum durchläuft und in Richtung tiefer Temperaturen logarithmisch anwächst. Der Anstieg verstärkt sich proportional zur Eisenkonzentration. Im Temperaturbereich dieser anomalen Widerstandserhöhung wird ein negativer Beitrag der Fremdmomente zum Magnetwider-

stand beobachtet, der quadratisch mit dem Feld zunimmt und der normalen positiven magnetischen Widerstandsänderung überlagert ist. Während der positive Magnetwiderstandsanteil im Bereich unterhalb 15 K temperaturunabhängig ist, steigt der negative Beitrag mit sinkender Temperatur stark an und führt somit je nach Eisenkonzentration bei tiefen Temperaturen zu einer Erniedrigung des Widerstands der Proben im Magnetfeld.

Das Widerstandsverhalten von Ni(Fe)-H steht in weitgehendem Einklang mit dem von der Theorie verdünnt-magnetischer Legierungen beschriebenen Verlauf des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur, des Magnetfelds bzw. der Fremdmomentkonzentration. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, daß die durch Eiseneinlagerungen im Nickelhydrid hervorgerufenen Anomalien des Widerstands und des Magnetwiderstands von der gleichen Größenordnung sind wie im Falle verdünnter Cu(Fe)-Legierungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	
I. EINFÜHRUNG	
1. Eigenschaften von Nickelhydrid	1
2. Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit	2
3. Problemstellung	3
II. APPARATUR	
1. Tieftemperatur-Meßplatz	5
1.1 Kryostat und Heliumkreislauf	5
1.2 Meßeinsatz und Probenhalter	8
2. Meßelektronik	12
III. HERSTELLUNG DER NICKELHYDRID-PROBEN	
1. Probenmaterialien und Vorbehandlung	14
2. Elektrolytische Wasserstoffbeladung	16
IV. MESSERGEBNISSE	
1. Elektrischer Widerstand von Ni-H und Ni(Fe)-H	21
2. Longitudinaler Magnetwiderstand im Temperaturbereich von 4,2 K bis 100 K	23
2.1 Nickel	23
2.2 Nickelhydrid	31
2.3 Hydride verdünnter Ni(Fe)-Legierungen	31
V. DISKUSSION	
1. Longitudinaler Magnetwiderstand normaler Metalle	36
1.1 Ursachen der Widerstandsänderung in longitudinalen Magnetfeldern	36
1.2 Kupfer und Nickelhydrid	38
2. Longitudinaler Magnetwiderstand von Nickel	42
3. Elektrischer Widerstand und Magnetwiderstand verdünnter Legierungen - Kondoeffekt	46
3.1 Aussagen der Theorie über das Verhalten von Widerstand und Magnetwiderstand	47
3.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse an Ni(Fe)-H mit der Theorie und Befunden an Cu(Fe)	52
LITERATURVERZEICHNIS	58

I. EINFÜHRUNG

1. Eigenschaften von Nickelhydrid

Auf elektrolytischem Wege können wie im Falle von Palladium auch in Nickel hochkonzentrierte Wasserstoff-Phasen erzeugt werden^{1,2,3}. Diese Hydride des Nickels sind bei Raumtemperatur nur unter sehr hohem Druck⁴ und bei Atmosphärendruck erst bei Temperaturen unterhalb etwa -40°C stabil. Der Einbau der Wasserstoffatome in die Zwischengitterplätze (Oktaederplätze)⁵ des kubisch-flächenzentrierten Nickelkristalls ist unter Beibehaltung der Gitterstruktur mit einer etwa 6-prozentigen Gitteraufweitung^{6,7} verbunden. Da im Zwischengitter ebenso viele Wasserstoffatome Platz finden, wie Nickelatome vorhanden sind, erscheint eine maximale Konzentration von 100 at % erreichbar. Im Unterschied zu Palladium können hochkonzentrierte Wasserstoffphasen (β -Phasen) von Nickel durch Elektrolyse nur unter Zugabe bestimmter Katalysatoren und auch nur in begrenzten Schichtdicken von etwa $35\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden^{2,3}.

Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Nickel verändern sich durch die Hydridbildung ganz erheblich. Bauer und Schmidbauer^{8,9} wiesen nach, daß die spontane Magnetisierung proportional zum Wasserstoffgehalt abnimmt. Bei einem Atomzahlverhältnis $n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}} \approx 0,6$ ist der Ferromagnetismus gänzlich aufgehoben^{8,9,10,11}. Gleichzeitig mit der Magnetisierung verschwindet auch die ferromagnetische Widerstandsanomalie, verknüpft mit einer Erniedrigung des temperaturabhängigen Anteils des elektrischen Widerstands^{12,13,14}. Dies führte zu der Vorstellung, daß die für den Ferromagnetismus verantwortlichen Lücken im d-Band (0,6 d-Lücken pro Atom) durch die Elektronen der eingelagerten Wasserstoffatome aufgefüllt werden. Eine weitere Bestäti-

gung hierfür sind Veränderungen der Röntgen-K-Absorptionskante^{15,16}, die sich in gleicher Weise deuten lassen.

Wegen der besonderen Bedeutung der Vollständigkeit der Wasserstoffbeladung für die vorliegende Untersuchung sei bemerkt, daß unvollständig beladene und teilentgaste Proben hinsichtlich der Verteilung des absorbierten Wasserstoffs zu unterscheiden sind. Im ersten Fall besteht die Probe aus einem an die Probenoberfläche grenzenden Nickelhydridbereich und einem Nickelbereich im Inneren, die durch eine mehr oder weniger scharfe Grenzlinie voneinander getrennt sind^{14,17,18,19}. Die Desorption jedoch ist einem Ausscheidungsvorgang ähnlich, bei dem zunächst im ganzen Probenvolumen gleichmäßig verteilt kleine Nickelbereiche entstehen, die sich mit fortschreitender Entgasung vergrößern und zusammenschließen^{20,21}.

Der Zeitbedarf für die vollständige Ausbildung der Wasserstoffphase wird durch den Verformungszustand der Proben stark beeinflusst, da die beiden an der Hydridbildung beteiligten Diffusionsprozesse, nämlich die Volumen- und die Korngrenzendiffusion, mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen (vgl.¹⁷). Die mechanische Beanspruchung während der Beladung infolge der Gitteraufweitung bewirkt eine zusätzliche Störung des Kristallgitters und vergrößert den Volumenanteil der Korngrenzen.

2. Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit

Vorausgegangene Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im Bereich tiefer Temperaturen ergaben unter anderem, daß der Widerstand von Nickelhydrid im Gegensatz zu dem von Nickel unterhalb etwa 15 K einen negativen Temperatur-Koeffizienten aufweist^{22,23,24}.

Das hierdurch entstehende Widerstandsminimum verschiebt sich ferner während der Entgasung mit abnehmendem Wasserstoffgehalt zu tieferen Temperaturen und wird zunehmend flacher^{25,26,27}. Es konnte außerdem gezeigt werden, daß sich nicht nur der elektrische Widerstand, sondern auch die magnetische Suszeptibilität in dem betreffenden Temperaturbereich anomal verhält. Als Ursache für diese Effekte wurden in geringfügiger Konzentration (etwa 100 ppm) vorhandene Eisenatome festgestellt, die in dem unmagnetischen Wirtsmetall Nickelhydrid mit den Leitungselektronen in Wechselwirkung treten. Ähnliche Anomalien sind unter dem Begriff "Kondoeffekt" bei verdünnten Legierungen wie z.B. Cu(Fe) und Cu(Cr) bekannt²⁸.

3. Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, weitere Experimente anzustellen, um zu prüfen, ob das eben beschriebene Leitfähigkeitsverhalten von Hydriden verdünnter Ni(Fe)-Legierungen im Sinne des Kondoeffekts zu deuten ist. Es wurde deshalb insbesondere angestrebt, den Einfluß von Magnetfeldern auf die paramagnetischen Fremdmomente durch seine Auswirkung auf die erwähnten Anomalien zu erfassen. Wegen der mit der Wasserstoffbeladung verbundenen metallurgischen Veränderungen des Probenzustands erschien es wünschenswert, die verschiedenen Messungen an einer Probe durchzuführen. Da die Suszeptibilitätsmessung an Proben einer auch für Widerstandsmessungen geeigneten Geometrie hinsichtlich der Empfindlichkeit auf Schwierigkeiten stieß, wurde als Meßverfahren zur Ermittlung des Feldeinflusses die magnetische Widerstandsänderung gewählt.

Die üblicherweise und mit Erfolg angewandten Vorbehandlungs- und Beladungsverfahren lieferten bezüglich des Restwiderstands und des Restwiderstandsverhältnisses ein wenig reproduzierbares Ergebnis. Die meisten Autoren be-

nutzten wegen des kürzeren Zeitbedarfs zur vollständigen Beladung kaltverformte Folien (höherer Anteil der Korngrenzendiffusion). Da es aber äußerst schwierig ist, durch wiederholtes Tempern und Walzen kaltverformte Folien desselben Verformungsgrads herzustellen, mußten gezielte Untersuchungen hinsichtlich der Beladung getemperter Folien angestellt werden. Die reproduzierbare Beladung ist unabdingbare Voraussetzung für den Vergleich des Widerstands und des Magnetwiderstands von Proben unterschiedlicher Legierungszusammensetzung.

II. APPARATUR

1. Tieftemperatur-Meßplatz

1.1 Kryostat und Helium-Kreislauf

Die vorgesehene Untersuchung erforderte Probertemperaturen im Bereich von etwa 4,2 K bis 100 K verbunden mit der Möglichkeit, die Einwirkung von Magnetfeldern bis zu einer Stärke von $\pm 1,5$ T (15 kG) auf den elektrischen Widerstand kontinuierlich zu verfolgen. Die eingangs erwähnte Instabilität des Hydrids bei Raumtemperatur verlangte ferner Vorkehrungen für eine rasche Einführung der Proben in den Kryostaten.

Die Abb. 1 zeigt in schematischer Darstellung den Kryostaten mit dem Helium-Leitungssystem. In das Heliumbad V_1 ragt der Meßeinsatz mit der Feldspule *. Durch Evakuieren des Volumens V_2 wird der Probenraum V_3 vom Heliumbad thermisch getrennt. Bei einer konstanten Heizleistung in V_3 ist die Probertemperatur durch den Gasdruck in V_2 festgelegt, da durch ihn die Kühlleistung bestimmt wird. Der Druck kann bei gleichbleibender Fördermenge der Pumpe P durch Veränderung der Gaszufuhr mit Hilfe des Nadelventils NV eingestellt werden. Druckschwankungen in der Helium-Rückführleitung haben bei dieser Kühlmethode im Gegensatz zu dem Verdampferprinzip nur einen äußerst geringen Einfluß auf die Temperaturstabilität, weil der Druck in V_2 im Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{-5} mbar variiert wird und um mindestens 5 Größenordnungen unter dem in der Rückführleitung liegt. In der für die Messung des Magnetwiderstands erforderlichen Zeitspanne von etwa 5 Minuten schwankt die Temperatur nach Abwarten des

* Badkryostat und supraleitende Feldspule wurden dankenswerterweise von der Siemens AG, München, für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

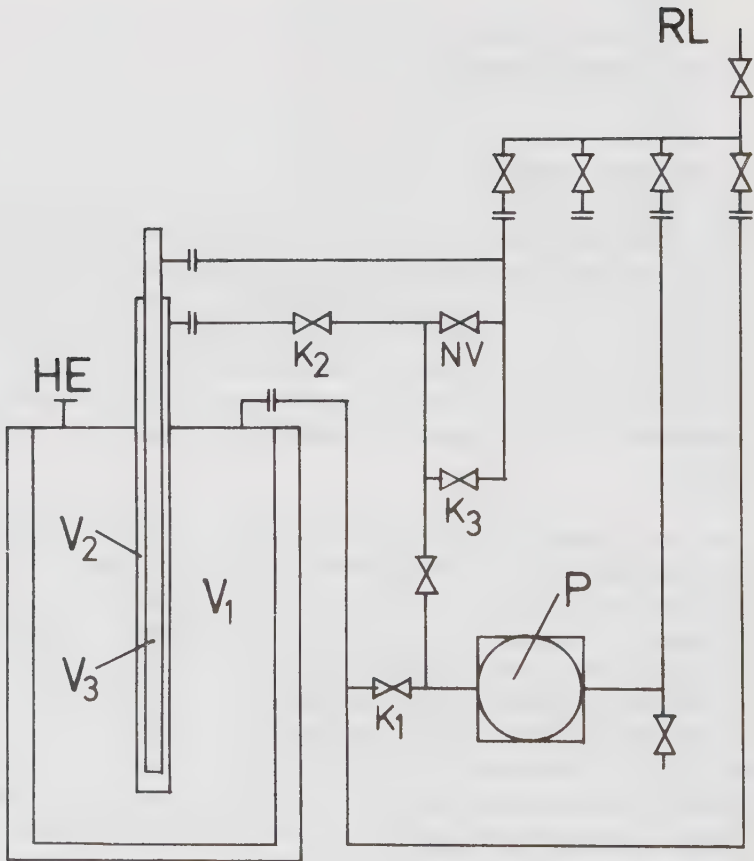


Abb.1: Helium-Leitungssystem der Versuchsanordnung mit Kryostat und Pumpe P (RL: Gas-Rückföhrleitung, HE: Helium-Einlaß, NV: Nadelventil, V₁: Heliumbad, V₂: Isolationsvakuum, V₃: Probenraum, K_{1,2,3}: Ventile).

thermischen Ausgleichs um weniger als $\pm 0,02$ K. Die Kugelventile K_1 , K_2 und K_3 gestatten es, die Volumina V_1 , V_2 und V_3 wahlweise zu evakuieren oder an die Helium-Rückführleitung anzuschließen. Das jeweils abgepumpte Gas kann entweder zur Helium-Rückgewinnungsanlage oder in den Außenraum geleitet werden.

Zur Bestimmung der Probertemperatur diente im Bereich von 4,2 K bis 20 K ein Kohle-Widerstand (Allen Bradley, 47 Ohm bei Raumtemperatur) und bei Temperaturen darüber ein GaAs-Diodenföhler (Lake Shore Cryotronics Inc., Modell TG-100P GR).

Der Widerstand des Kohleföhlers wurde durch Messung des bei einem konstanten Strom von $1 \cdot 10^{-6}$ A entstehenden Spannungsabfalls bestimmt. Bei 4,2 K betrug er etwa 450 Ohm. Die Zuordnung von Widerstands- und Temperaturwerten erfolgte durch rechnerische Interpolation²⁹ zwischen zwei Temperatur-Fixpunkten, nämlich den Siedepunkten von Helium und Wasserstoff.

GaAs-Dioden haben den besonderen Vorzug einer nahezu konstanten Empfindlichkeit von 2,70 mV/K im Bereich von 50 K bis über 300 K. Gemessen wurde die an der Diode liegende Spannung bei einem konstanten Stromfluß in Durchlaßrichtung von $1 \cdot 10^{-5}$ A. Die Eichkurve ergab sich aus den Meßwerten an den Siedepunkten von He, H_2 , Ne, N_2 und O_2 und dem graphischen Vergleich mit Eich tabellen anderer gleichartiger Föhler. Für die Ermittlung der verschiedenen Eichpunkte wurde das jeweilige Gas in der Probenkammer kondensiert und dann bei gleichbleibender Heizleistung der zeitliche Verlauf des Aufwärmvorgangs mit dem zu eichenden Temperaturföhler verfolgt. Bei Erreichen des Siedepunkts blieb der Meßwert über einige Minuten konstant bis die gesamte Flüssigkeit verdampft war. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung nach den genannten Verfahren kann zwischen 4,2 K und 15 K mit $\pm 0,15$ K und im Bereich darüber mit $\pm 0,3$ K abgeschätzt werden.

1.2 Meßeinsatz und Probenhalter

In Abb. 2 ist der in das Heliumbad tauchende Teil des Meßeinsatzes skizziert. Im wesentlichen besteht er aus zwei konzentrischen rohrförmigen Gebilden, die es ermöglichen, den Probenraum V_3 durch ein Zwischenvakuum V_2 vom Heliumbad V_1 thermisch zu trennen. An das äußere Rohr ist die supraleitende Feldspule FS montiert. Die Spule erzeugt in ihrem Zentrum ein Feld von 0,09 T/A bei einer Homogenität von $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ in einer Kugel von 2 cm Durchmesser.

Der innere Mantel ist im Bereich der Meßanordnung mit Kupfer ausgekleidet, um Temperaturgradienten möglichst zu vermeiden. Diese Abschirmung C steht in gutem thermischen Kontakt mit einem Kupferblock am unteren Ende des Probenraums, der die Heizwicklung H und die Justierschraube J für die Einstellung der Probe auf das maximale Feld im Spulenzentrum aufnimmt. Der Probenhalter kann auch bei kaltem Kryostaten durch das Neusilber-Rohr PR eingeführt werden. Die für den äußeren und den inneren Vakuummantel verwendeten Rohre bestehen aus paramagnetischem Contracit, alle übrigen im Magnetfeld befindlichen Teile wurden aus Kupfer bzw. Messing gefertigt, um Feldverzerrungen ausschließen zu können.

Abb. 3 zeigt den aus dem Kryostaten ragenden Teil des Meßeinsatzes mit den Pumpstutzen für den Probenraum V_3 und das Zwischenvakuum V_2 . Das innere Rohr ist am oberen Ende durch einen vakuumdichten Aufsatz abgeschlossen, der die elektrischen Durchführungen E der Zuleitungen für die Temperaturfühler und die Heizwicklung trägt. Die Abdichtung des Probenführungsrohrs PR erfolgt durch eine O-Ring-Quetschverschraubung, die den Probenhalter gasdicht umschließt.

In den beiden Skizzen der Abb. 4 sind schließlich das untere (im Bild links) und das obere Ende des aus einem etwa 1,2 m langen Neusilberrohr HR bestehenden Probenhalters dargestellt. An dem Kabel Z kann die Probe N in den Schutzschlauch G gezogen und durch Zuschrauben der Quetschdichtung

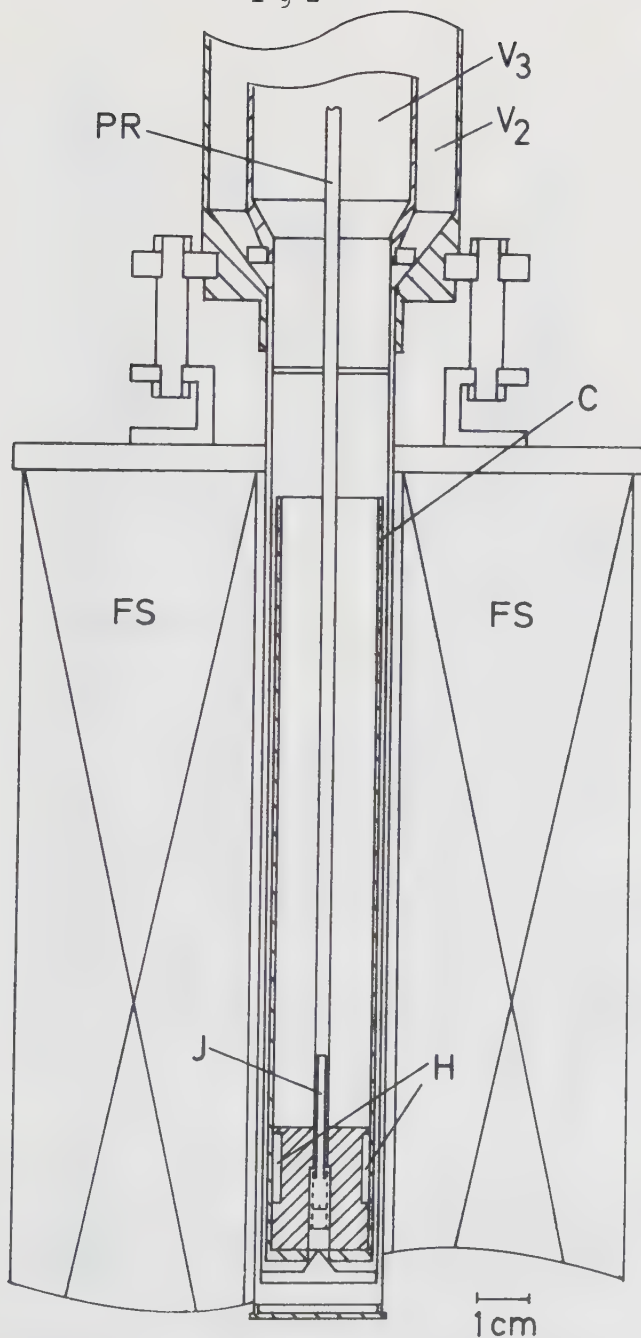


Abb.2: In das Heliumbad ragender Teil des Meßeinsatzes mit supraleitender Feldspule FS.

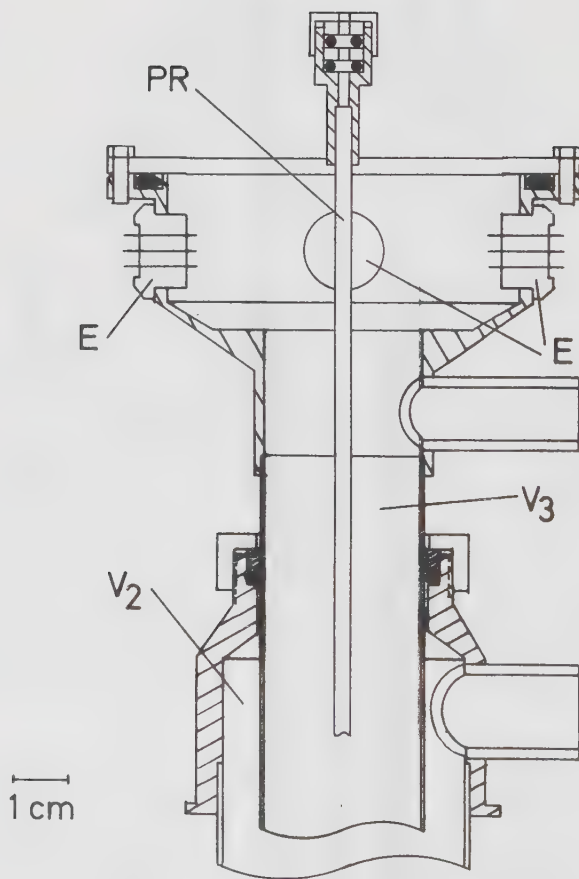


Abb.3: Oberes Ende des Meßeinsatzes mit elektrischen Durchführungen E und Probenführungsrohr PR

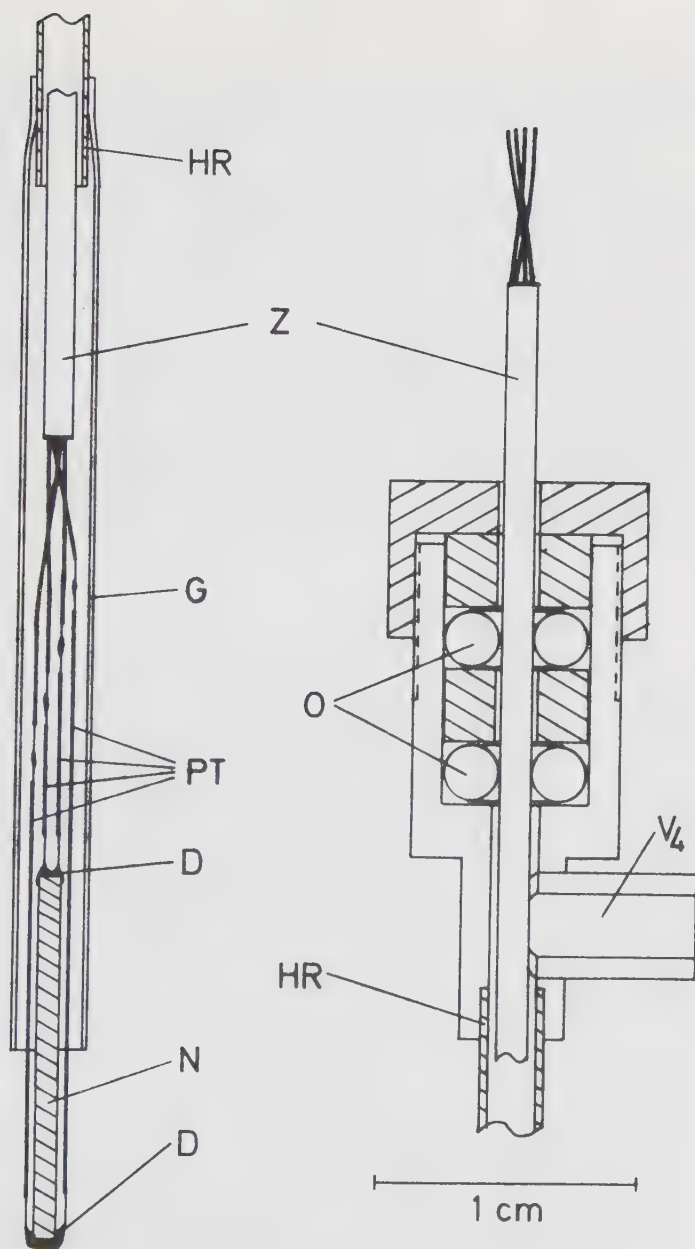


Abb.4: Unteres (links) und oberes (rechts) Ende des Probenhalters mit Probe N.

O in der jeweiligen Stellung fixiert werden. Die vier Adern des Kabels dienen als Stromzuführungen bzw. Spannungsabgriffe zur Widerstandsmessung, so wie als Zuleitung der während der Elektrolyse als Kathode geschalteten Probe. Für die Wasserstoffbeladung wurde die Folie ganz aus der Schutzhülle G geschoben und in das Elektrolysebad getaucht. Um jede Verunreinigung der säurehaltigen Badflüssigkeit und auch der Probenoberfläche zu vermeiden, bestehen sowohl die beiden Kontaktplättchen D, an die die Folie punktgeschweißt ist, als auch die äußersten Enden PT der elektrischen Leitungen aus Platin. Die Drähtchen sind durch dünne PTFE-Schläuche isoliert. Durch Anlegen eines geringen Gasdruckes an die Öffnung V_4 können gegebenenfalls Flüssigkeiten, die während der Beladung oder dem anschließenden Abkühlvorgang in die Hülle G eingedrungen sind, wieder entfernt werden.

2. Meßelektronik

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Widerstandsänderung erfolgte potentiometrisch, d.h. durch Messung des Spannungsabfalls an der Probe bei konstanter Stromstärke. Der Probenstrom lag in den meisten Fällen zwischen 1 mA und 10 mA. Er wurde einem Versorgungsgerät (Hewlett Packard, Modell 6177B) entnommen, das den Einfluß von Last- und Netzschwankungen ausschaltete. Die Restwelligkeit war kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ des Ausgangsstroms. Sein Absolutwert ergab sich aus einer Spannungsmessung an einem Normalwiderstand (10 Ohm) in der Stromzuführung, wodurch eine Absolutgenauigkeit und Reproduzierbarkeit von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ für den Probenstrom erreicht werden konnte.

Für die Spannungsmessung standen ein Nanovoltmeter (Keithley Instruments Inc., Modell 147) und ein XY-Schreiber (Hewlett Packard, Modell 7011) zur Verfügung. Bei fertig verdrahtetem Meßkreis betrug die kleinste registrierbare Spannung $0,1 \mu V \pm 20 \%$. Die Genauigkeit war sowohl von dem Absolutwert der Spannung als auch von dem benutzten Meßbereich des Voltmeters

abhängig. Der Fehler des registrierten Werts kann im Mittel mit $\pm 1\%$ des angezeigten Werts angegeben werden, wobei er mit steigender Empfindlichkeit bis zu $\pm 20\%$ wächst. Zur Ausschaltung des Einflusses von Thermospannungen wurden Strom und Spannung bei jeder Messung umgepolt. Außerdem bestanden sämtliche Meßleitungen bis zu dem Probenhalter einschließlich der Kommutatoren aus Kupfer, alle Verbindungen waren geklemmt.

Bei der Registrierung kleiner Spannungsänderungen auf Grund von Temperatur- oder Feldeinwirkung kam die im Voltmeter eingebaute Kompensationseinheit zur Anwendung, durch die maximal $100\ \mu\text{V}$ unterdrückt werden konnten. Um die höchstmögliche Empfindlichkeit zu erreichen, wurde die Stromstärke so gewählt, daß sie an der Probe einen Spannungsabfall von $100\ \mu\text{V}$ erzeugte.

Den Strom für die Feldspule lieferte ein $100\ \text{A}$ -Gleichrichtergerät (Siemens AG, Erlangen) mit einem elektronischen Regelteil, an dem die Stromanstiegs- oder Abfallrate im Bereich von $40\ \text{A/s}$ bis $1\ \text{A/min}$ gewählt werden konnte.

In die Spulenzuführung war ein $0,01\ \Omega$ Normalwiderstand eingeschaltet, dessen Spannungsabfall im X-Kanal des Schreibers gemessen wurde. Da die Y-Achse an den Analogausgang des Nanovoltmeters angeschlossen war, ergab sich bei Einschalten der Feldspule eine automatische Aufzeichnung der Magnetwiderstandskurven.

III. HERSTELLUNG DER NICKELHYDRID-PROBEN

1. Probenmaterialien und Vorbehandlung

Für die Experimente standen die in Tabelle I angegebenen Materialien zur Verfügung.

Material	Herstel.	Reinheit	Verunreinig. (ppm)	Fe-Gehalt ppm
A	MRC	99,99%	C(37), O ₂ (18) P(15), N ₂ (3) typisch	≤ 10
B	VAC	99,9 %	Si, Al (10-100) Mn, Cr (<10)	105
C	VAC	o. Angabe	Mn, Si (10-100)	510
D	Ni: MRC Fe: Koch-L Legierg.*	99,99% 99,9 %	siehe oben o. Angabe	340

Tab. I: Reinheit der verwendeten Probenmaterialien und Ergebnisse der Analysen bezüglich des Eisengehalts.

Die in Spalte 4 aufgeführten Verunreinigungen wurden durch Spektralanalyse halbquantitativ bestimmt**. Anschließende naßchemische Untersuchungen** ergaben die Eisenkonzentrationen in Spalte 5. Insbesondere ist darauf hinzuweisen,

* Für die Herstellung dieser Legierung danke ich Herrn Dr. A. Meyer vom Forschungslaboratorium für Metallkunde der Siemens AG, München.

** Für diese Untersuchungen bin ich Herrn Dr. G. Pink vom Forschungslaboratorium für analytische Chemie der Siemens AG, München zu Dank verpflichtet.

daß bei diesem Analysenverfahren auch das im Ausgangsmaterial teilweise in oxidiert Form vorliegende Eisen erfaßt wurde.

Für die weitere Bearbeitung des Probenmaterials waren vorwiegend zwei Punkte zu beachten:

- a) Um die Eigenschaften der verschiedenen Materialien vor und nach der Wasserstoffbeladung vergleichen zu können, mußten zunächst möglichst einheitliche Ausgangsbedingungen geschaffen werden. Diese beziehen sich auf Folienstärke, Verformungszustand, sowie Grad der Verunreinigung durch Bearbeitung, etc.
- b) Das elektrolytische Beladungsverfahren sollte vollständigen, homogenen und auch reproduzierbaren Wasserstoffeinbau gewährleisten.

Die Materialien A und C mußten zunächst durch stufenweises Walzen und Tempern auf eine Folienstärke von 10 μm gebracht werden. Da Vorversuche ergeben hatten, daß Walzen die Probenoberfläche stark verunreinigt, wurde nach jedem Walzvorgang eine Schicht von 1 - 2 μm elektrolytisch abgetragen. So konnte vermieden werden, daß während des anschließenden Temperns Verunreinigungsatome in das Innere der Probe diffundierten.

Die 10 μm dicken Folien wurden in 1,0 bis 1,5 mm breite Streifen von 20 bis 30 mm Länge geschnitten und vor Beginn der Wasserstoffbeladung nochmals getempert.

Alle Proben wurden 1 h bei 600 $^{\circ}\text{C}$ getempert, da eine weitere Erhöhung der Temperatur keinen wesentlichen Einfluß gezeigt hatte (vgl. ^{30,31}). Eine bedeutende Verbesserung des Restwiderstandsverhältnisses konnte nur durch Tempern in Wasserstoffatmosphäre erreicht werden (siehe Tab. II). Bei diesem Verfahren ergibt sich eine saubere metallische Ni-Oberfläche, was bei Vakuumtempern ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar) nicht gewährleistet ist. Im Verlauf der Untersuchung zeigte sich,

Material	Fe-Gehalt ppm	$R_{273}/R_{4,2}$ Anliefgr.	$R_{273}/R_{4,2}$ 1h 600 °C 10 ⁻⁵ mbar	$R_{273}/R_{4,2}$ 1h 600 °C H ₂
A	10	37	23	321
B	105	35	13	209
C	340	--	--	93
D	510	7	8	35

Tab. II: Restwiderstandsverhältnisse der verwendeten Materialien im Anlieferungszustand, nach Tempern im Vakuum und nach Tempern in Wasserstoffatmosphäre. Die angegebenen Werte sind über alle gemessenen Proben gemittelt.

daß hierbei auch oxidiert vorliegendes Eisen im Innern der Probe reduziert wird*. Einen analogen Einfluß der Temperaturatmosphäre beobachteten verschiedene Autoren³² an verdünnten CuFe und AuFe-Legierungen. Offensichtlich sind bei einem Vakuum von 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ mbar Oxydationseffekte nicht vernachlässigbar. Ob dies auf O₂-Restgas oder auf O₂-Verunreinigungen in der Probe zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden.

2. Elektrolytische Wasserstoffbeladung

Die interstitielle Einlagerung des Wasserstoffs in das Nickel erfolgte nach dem von Baranowski und Smialowski ange-

* Durch paramagnetische Fremdatome hervorgerufene Anomalien, wie z.B. der Kondoeffekt, lassen sich durch Tempern in oxidierender Atmosphäre unterdrücken.

gegebenen Verfahren³, wobei in einem aus 0,1 n- Schwefelsäure und einem Zusatz von 0,2 g/l Thioharnstoff bestehenden Elektrolysebad der Wasserstoff bei einer Stromdichte von 20 mA/cm² an der Nickel-Probe abgeschieden wurde. Die Beladungsdauer variierte zwischen 20 h und 45 h und die Beladungstemperatur betrug, wenn nicht anders vermerkt, 23 °C.

Besondere Aufmerksamkeit mußte der Überführung der bei Raumtemperatur instabilen Nickelhydrid-Proben in einen stabilen Zustand bei tiefen Temperaturen gewidmet werden. Bereits wenige Sekunden Desorptionszeit genügen, die Proben für die Messung unbrauchbar zu machen.

Aus diesem Grunde wurde der Probenhalter vor der Beladung an eine spezielle Vorrichtung geklemmt, mit deren Hilfe die Proben aus dem Beladungsbad gezogen und sofort in ein danebenstehendes Gefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht werden konnte. Ein anschließendes Tauchbad in einem Gemisch von Alkohol und Trockeneis ermöglichte das Auflösen angefrorener Säuretröpfchen und so das unbehinderte Einziehen der Proben in das Schutzrohr.

Ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich des Probenmaterials gegenüber früheren Arbeiten^{12,14,24} liegt in der erhöhten "elektrischen Reinheit", die sowohl von der Konzentration an Verunreinigungen als auch an Defekten abhängt. In den Arbeiten (14) und (24) wurde der Einfluß der Wasserstoffeinlagerung auf den elektrischen Widerstand an Materialien mit einem RWV von ca. $R_{273K}/R_{4,2K} = 40$ untersucht. Die entsprechenden Werte (Material B) der vorliegenden Arbeit liegen bei gleichem Verunreinigungsgehalt zwischen 170 und 230. Die Restwiderstandsverhältnisse der einzelnen Proben vor und nach der Hydridbildung sind zusammen mit den Beladungsdaten in Tab. III aufgeführt. Die Ausbildung der Hydridphase war hierbei durchwegs so vollständig, daß sich auch bei 4,2 K keine Anzeichen für Ferromagnetismus erkennen ließen.

Material	A	A	B	B	B	C	D	D	D	Lit.: 24	Lit.: 14	Lit.: 12
Folienstärke (μm)	9,8	11,5	10,5	10,5	10,5	10,0	10,5	9,4	10,2	5,8	12	6
$(R_{273}/R_{4,2})_{\text{Ni}}$	185	267	34	79	174	93	7	45	35	36	36	8
Beladungsdauer bei 23°C 20mA/cm ² (h)	20,5	43	23	20	42	43,3	23	20,3	42,5	24	14	8
$(R_{273}/R_{4,2})_{\text{NiH}}$	8,3	10,7	6,3	6,5	8,8	5,2	2,7	5,6	6,2	4,5	8	1,9
$\frac{R_{\text{T,Ni}} - R_{\text{T,NiH}}}{R_{\text{T,Ni}}}$ (%)	33	34	37	31	32	33	42	33	33	47	39	37
Vorbehandlung	H ₂	H ₂	--	H ₂	H ₂	H ₂	--	H ₂	H ₂	--	--	--
Probe Nr.	20	37	10	23	38	41	3	22	39	--	--	--

Tab. III: Einfluß der Vorbehandlung und der Beladungsbedingungen auf den elektrischen Widerstand. In den drei letzten Spalten sind zum Vergleich entsprechende Werte aus anderen Arbeiten angegeben ($R_{\text{T}} = R_{273\text{K}} - R_{4,2\text{K}}$).

Aus Tabelle III und ergänzenden Messungen lassen sich im wesentlichen drei Aussagen ableiten:

1. Eine Erhöhung des Restwiderstandsverhältnisses des Ausgangsmaterials durch Tempern bewirkt ein erhöhtes RWV des entsprechenden Hydrids.
2. Die aus ungetemperten Folien hergestellten Hydride zeigen im Vergleich mit denen aus getempertem Material eine schwächere Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes.
3. Der Restwiderstand der Proben aus getemperten Folien vermindert sich bei Verlängerung der Beladungsdauer, während der temperaturabhängige Widerstandsanteil annähernd konstant bleibt.

Durch das Ausheilen von Gitterdefekten während des Temperns wird der Restwiderstand vermindert. Da die mit der Wasserstoffeinlagerung verbundene 6-prozentige Gitteraufweitung in einem ungetemperten (gestörten) Kristall zu einer vermehrten Defektproduktion führt, ergibt sich bei der Beladung getemperter Materialien verglichen mit den Hydriden aus ungetemperten Folien ein höheres RWV.

Bei dem Aufbau hochkonzentrierter Hydridphasen diffundiert der Wasserstoff entweder durch das Kristallgitter oder entlang der Korngrenzen in das Probeninnere; die Diffusionsgeschwindigkeit dieser beiden Prozesse ist unterschiedlich. Untersuchungen der Änderung des elektrischen Widerstands während der Beladung und Entgasung¹², sowie die Auswertung von Schlifffbildern¹⁹ deuten darauf hin, daß die Korngrenzen kaltverformter Materialien die Hydridbildung wesentlich begünstigen. Die Differenz zwischen den in der Literatur^{33,34,35} angegebenen Werten für die Diffusionskonstante von Wasserstoff in Nickel dürfte ebenso durch die unterschiedliche Bedeutung der Korngrenzen zu erklären sein^{12,17}. Auch die für die vollständige Ausbildung der Hydridphase notwendige Beladungsdauer hängt demnach von dem Anteil der Korngrenzenbereiche am Probenvolumen ab; sie ist bei getemperten Folien größer als bei ungetemperten.

Die Gitteraufweitung infolge der Wasserstoffbeladung erhöht insbesondere in stark gestörten Bereichen des Kristalls wegen der verminderten mechanischen Elastizität den Störungsgrad. Die Dicke der ungeordneten Korngrenzenschicht kaltverformter Proben nimmt während der Hydridbildung zu. Die vergrößerte Fehlordnung drückt sich im elektrischen Widerstand nicht nur in einem erhöhten Restwiderstand sondern auch in einer Verminderung des temperaturabhängigen Anteils aus (siehe Tab. III). Ein ähnlicher Einfluß der Ordnungsverhältnisse im Kristallgitter ist aus Widerstandsmessungen an Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung bekannt (z.B. CuNi-Legierungen³⁶).

Der Beitrag der Streuung von Leitungselektronen an den d-Lücken des Ferromagnetikums Nickel zum Gesamtwiderstand bei 0 °C dürfte maximal etwas über 30 % betragen. Dieser Wert ergibt sich als Widerstandserniedrigung bei der Ausbildung der Hydridphase in getemperten Folien nahezu unabhängig vom Reinheitsgrad und der Beladungsdauer (vgl. Tab. III). Wie schon erwähnt, ist die Widerstandsabsenkung bei den Hydriden kaltverformter Materialien wesentlich größer.

Beladungszeiten, die die zur Tilgung des Ferromagnetismus notwendigen überschreiten, bewirken bei den Proben aus getemperten Folien im wesentlichen nur eine Verringerung des Restwiderstands. Ein Vergleich der RWV-Werte der Proben 20 und 37 (Material A), 23 und 38 (Material B) und 22 und 39 (Material D) verdeutlicht dies. Sowohl der Ausgleich innerer Wasserstoff-Konzentrationsgradienten als auch die Erhöhung der Gitterperiodizität bei Annäherung an das Atomzahlenverhältnis $n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}} = 1$ bei Besetzung aller Oktaederplätze mit Wasserstoffatomen bzw. Protonen wirken in diesem Sinn.

IV. MESSERGEBNISSE

1. Elektrischer Widerstand von Ni-H und Ni(Fe)-H

Für die Darstellung der Meßergebnisse und deren Diskussion werden im wesentlichen die Proben Nr. 37, 38, 39 und 41 (Tab. III) herangezogen, da diese - wie in dem vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde - unter optimalen Bedingungen hergestellt wurden. Die an den anderen Proben gewonnenen Meßergebnisse stimmen zwar qualitativ gut mit denen der soeben erwähnten Proben überein, sind jedoch wegen der abweichenden Vorbehandlung und Beladung für einen quantitativen Vergleich wenig geeignet.

Da die direkte Bestimmung der Probegeometrie, insbesondere auf Grund der Kontaktierung durch Punktschweißung, sehr unsicher war, wurde ein Verfahren gewählt, das die Ermittlung von Geometrie-Faktoren aus den gemessenen Widerstandswerten ermöglichte:

Unter der Annahme der Gültigkeit der Matthiessenschen Regel kann jeweils ein Normierungsfaktor g ermittelt werden, der die gemessene Widerstandsdifferenz $r(273K) - r(4,2K) = r_T$ der einzelnen Proben einander angleicht. Es gilt dann: $r_T \cdot g = R_T$; R_T wurde willkürlich gleich 0,1 Ohm gewählt. Daß der so bestimmte Faktor g im wesentlichen nur von der Geometrie abhängt, geht aus Abb. 5 hervor. Die normierten Widerstandswerte der verschiedenen Proben liegen nach Abzug des Restwiderstands auch bei Zwischentemperaturen (hier ca. 77 K) auf einer Kurve. Der temperaturabhängige Teil des Widerstands von Nickel wird von der Verunreinigung nicht beeinflusst (vgl.³⁶). Dementsprechend darf g im folgenden bei dem Vergleich von Widerstandswerten zur Ausschaltung von Geometrieunterschieden angewandt werden.

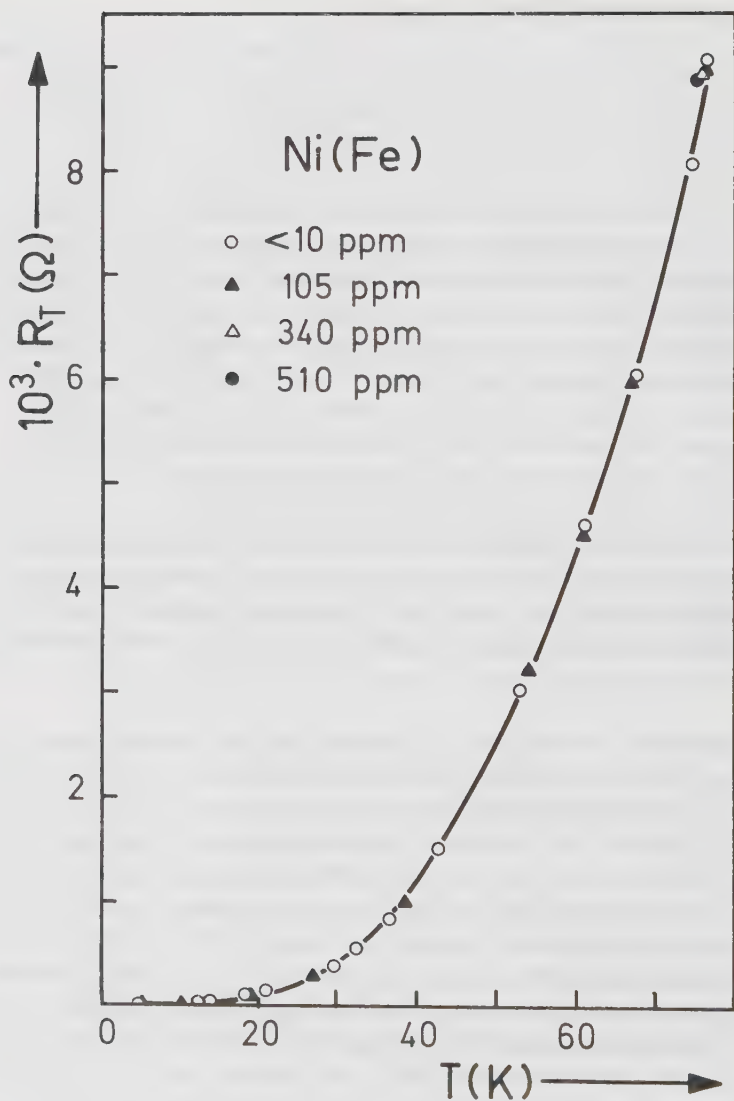


Abb.5: Temperaturbedingter widerstandsanstieg der Ni(Fe)-Proben Nr. 37, 38, 39, 41 nach Geometrie-Normierung

Die einzelnen Meßwerte und die daraus ermittelten Faktoren g sind in Tabelle IV aufgeführt. Bei allen folgenden Widerstandsangaben ist g berücksichtigt.

Der Temperaturverlauf des Widerstands vor der Wasserstoffbeladung kann aus Abb. 5 und der zugehörige Restwiderstand $R_{4,2K}$ aus Tab. IV entnommen werden. In dem besonders interessierenden Temperaturbereich unterhalb 20 K ist bei keiner Probe eine Abweichung vom Normalverhalten festzustellen.

Den Einfluß der Wasserstoffbeladung unter den in Kap. III.2 und in Tab. III angegebenen Bedingungen zeigen die Abbildungen 6 und 7. Nur bei der praktisch eisenfreien Probe ergibt sich ein konstanter Restwiderstand bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt. Der bei den Hydriden der verdünnten Legierungen auf Grund früherer Arbeiten^{25, 26, 27} zu erwartende Anstieg des elektrischen Widerstands zu tiefen Temperaturen verstärkt sich entsprechend der Eisenkonzentration. Durch die Überlagerung mit dem thermischen Anteil entstehen Widerstandsminima bei 13,2 K, 15,5 K und 16,3 K bei einer Eisenkonzentration von 105 ppm, 340 ppm bzw. 510 ppm. Da die dem Minimum zuzuordnende Temperatur von der Wasserstoffkonzentration abhängt^{25, 26, 27}, sei insbesondere vermerkt, daß die angegebenen Werte der unter optimalen Bedingungen erreichbaren Wasserstoffkonzentration (≥ 60 at %) entsprechen und daß das gewählte Normierungsverfahren keinen Einfluß auf die Lage des Widerstandsminimums hat.

2. Longitudinaler Magnetwiderstand im Bereich von 4,2 K bis 100 K

2.1 Nickel

Der Einfluß longitudinaler Magnetfelder auf den elektrischen Widerstand (Probenstrom I parallel zum Feld H) von

Probe Nr.	37	38	41	39
Fe-Gehalt (ppm)	10	105	340	510
Dicke (μm)	11,5	10,5	10,0	10,2
$r_{273\text{K}}$ (10^{-3} Ohm)	66,85	77,5	91,75	88,7
$r_{4,2\text{K}}$ (10^{-3} Ohm)	0,25	0,445	0,985	2,50
Normierg.-f. g	1,501	1,298	1,102	1,150
Ni-H: $R_{4,2\text{K}}$ (10^{-3} Ohm)	6,82	8,78	15,81	12,96
Ni-H: $R_{273\text{K}}$ (10^{-3} Ohm)	72,93	76,78	82,64	80,05

Tab. IV: Widerstandsdaten und Normierungsfaktoren der in dieser Arbeit zur Auswertung und Diskussion gelangenden Proben

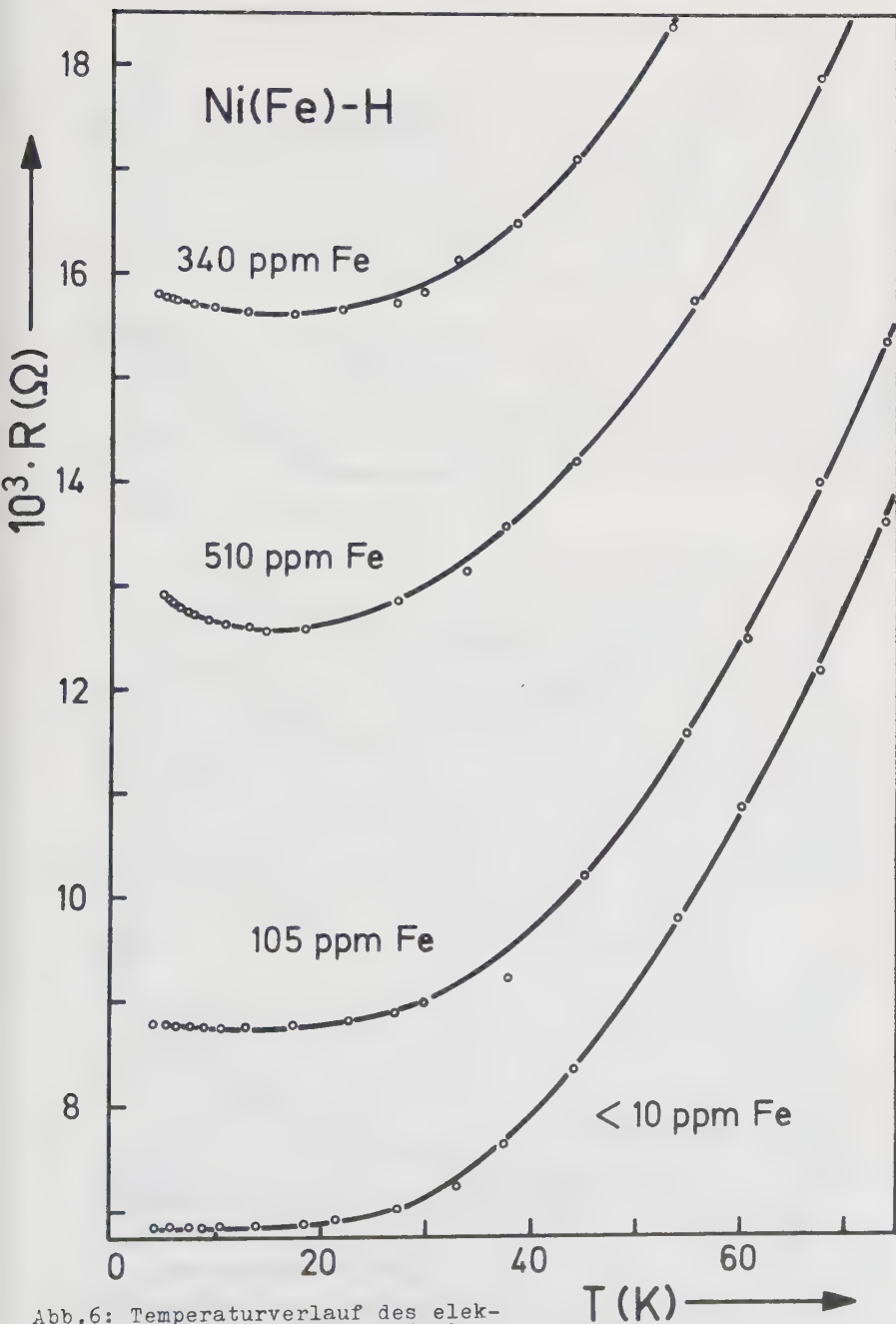


Abb.6: Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands von Ni(Fe)-H.
(Der Restwiderstand der Probe mit 340 ppm Fe liegt wegen eines höheren Verunreinigungsgehalts über dem der Probe mit 510 ppm.)

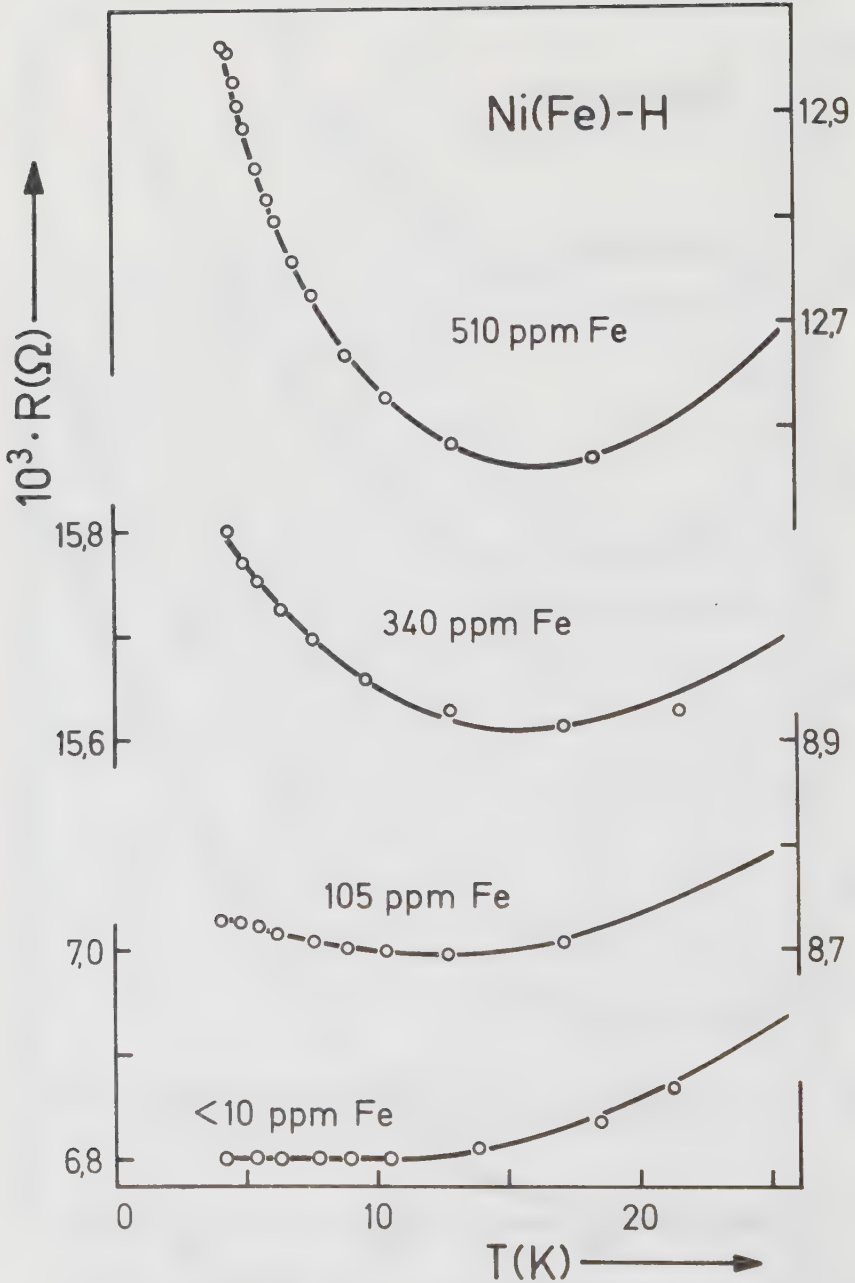


Abb.7: Verhalten des elektrischen Widerstands von Hydriden verdünnter Ni(Fe)-Legierungen bei Temperaturen unterhalb 25 K.

Nickel soll hier nur insoweit besprochen werden, als einerseits seine Kenntnis zur Beurteilung des Beladungszustandes notwendig ist und andererseits dadurch nachgewiesen werden kann, daß magnetische Fremdatome im ferromagnetischen Wirtsmetall keine Anomalien in der bei Nickel-Wasserstoff beobachteten Größenordnung hervorrufen.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der relativen magnetischen Widerstandsänderung bei konstantem Magnetfeld sind zwei Probentypen zu unterscheiden, solche deren $\Delta R(H)/R(H=0)$ mit sinkender Temperatur zunimmt und sich schließlich einem konstanten Wert nähert und solche deren Temperaturcharakteristik ein Maximum durchläuft.

Zur ersten Gruppe gehören die Proben Nr. 38, 39 und 41. Abb. 8 (P 38) zeigt den Verlauf des Magnetwiderstands bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4,7 K und 100 K. Die unterste Kurve liegt im Bereich des Übergangs von der negativen zur positiven Widerstandsänderung oberhalb der Sättigungsfeldstärke. Während das Verhalten oberhalb dieser Temperatur, d.h. die an Ferromagnetika beobachtete Widerstandsverminderung durch Einwirken eines Magnetfeldes, gut verstanden ist^{37,38}, werden die bei tiefen Temperaturen auftretenden Effekte noch intensiv untersucht (siehe z.B.³⁹). Eine kurze Diskussion ist in Abschnitt V.2 zu finden.

Eine Kurvenschar des zweiten Typs ist in Abb. 9 (P 37) dargestellt. Diese Probe besteht aus dem reinsten untersuchten Material A (siehe Tab. I und III), hat eine Folienstärke von 11,5 μm und besitzt das Restwiderstandsverhältnis $R_{273\text{ K}}/R_{4,2\text{ K}}$ gleich 267. Die Änderung des Kurvenverlaufs oberhalb ca. 30 K mit der Temperatur ist aus Abb. 8 bekannt. Zur Klärung der Ursachen für die Abweichungen im Temperaturbereich darunter wurden weitere Messungen an Material A bei anderer Probendicke und unterschiedlichem RWV durchgeführt. Das Resultat zeigt Abb. 10. Die wechselsei-

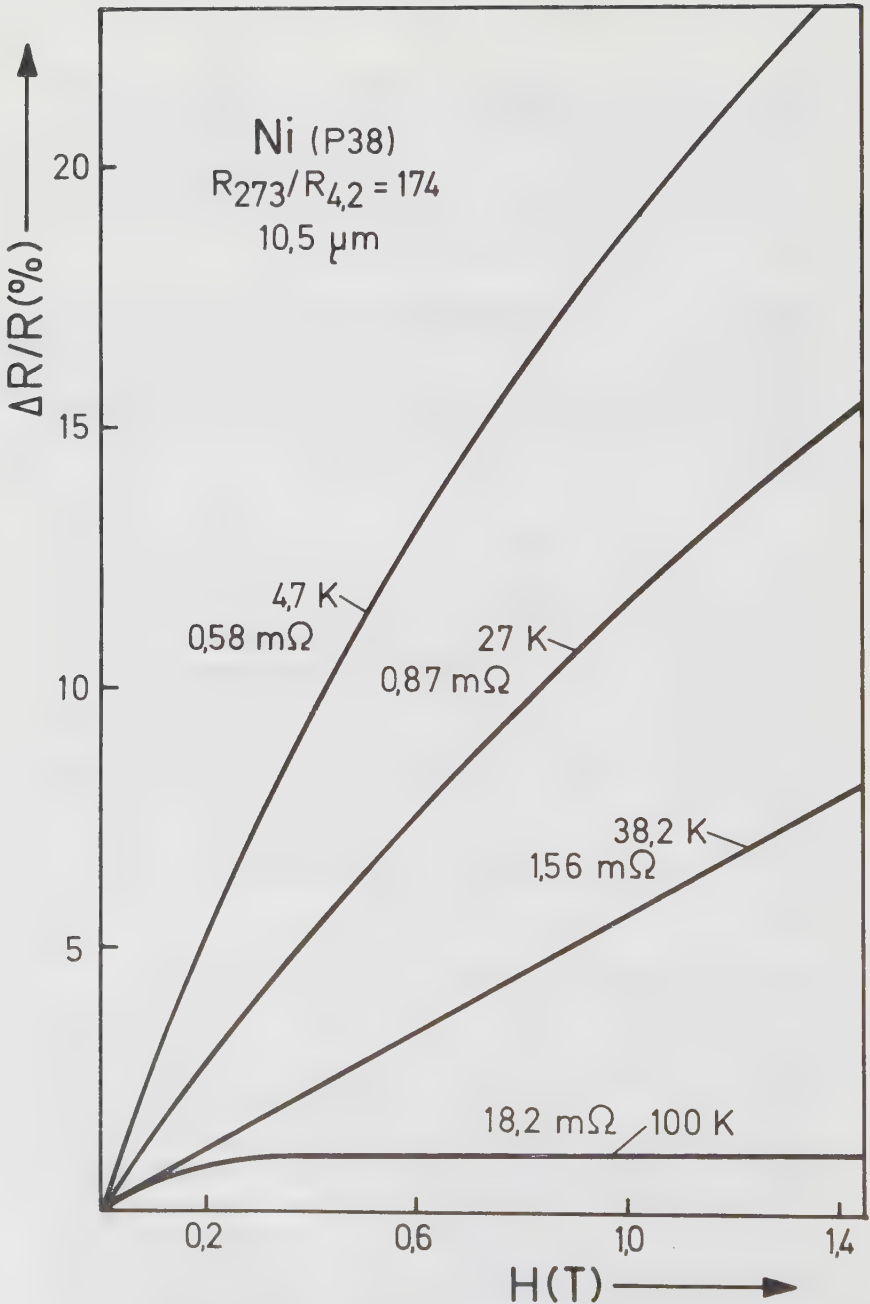


Abb.8: Longitudinaler Magnetwiderstand von Nickel bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4,7 K und 100 K.

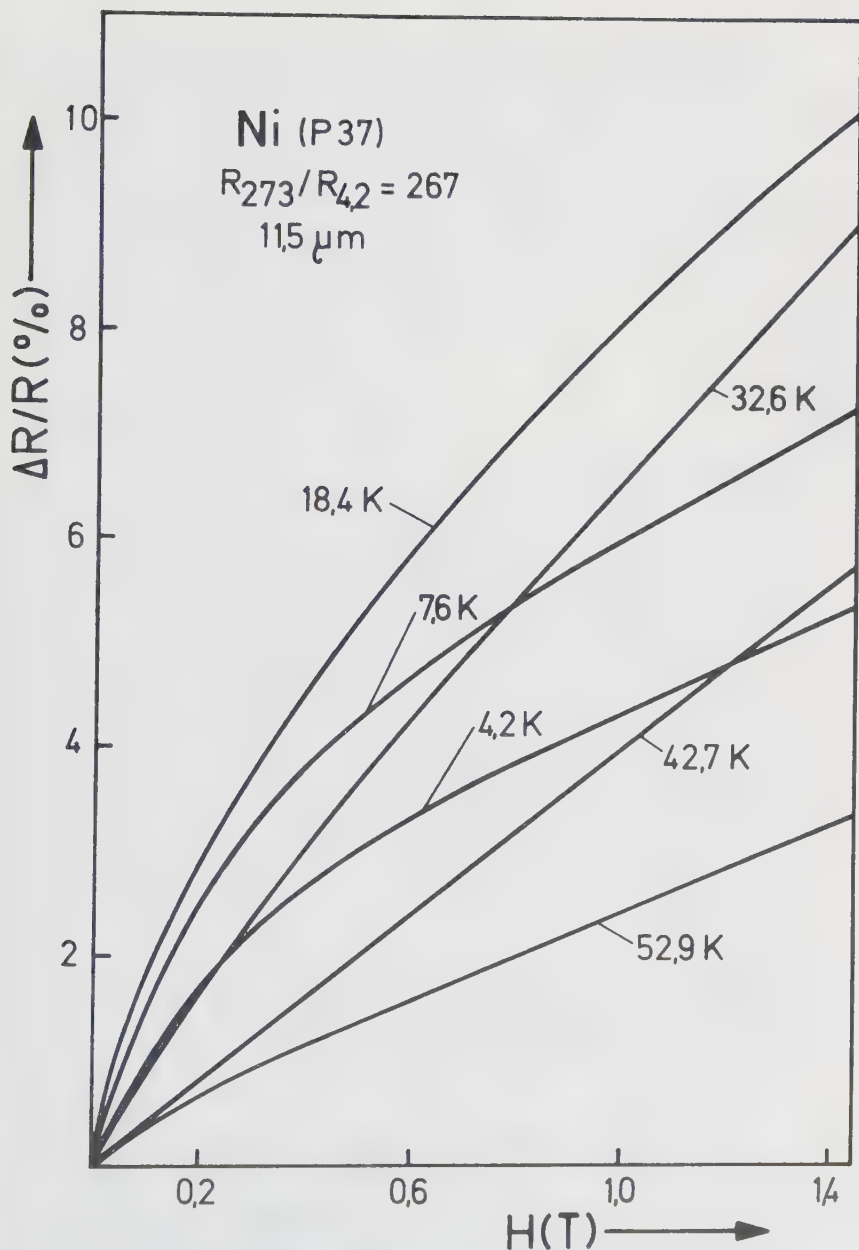


Abb.9: Longitudinaler Magnetwiderstand von Nickelfolien ($11,5 \mu m$) im Temperaturbereich von 4,2 K bis 53 K bei Auftreten des Size-Effekts.

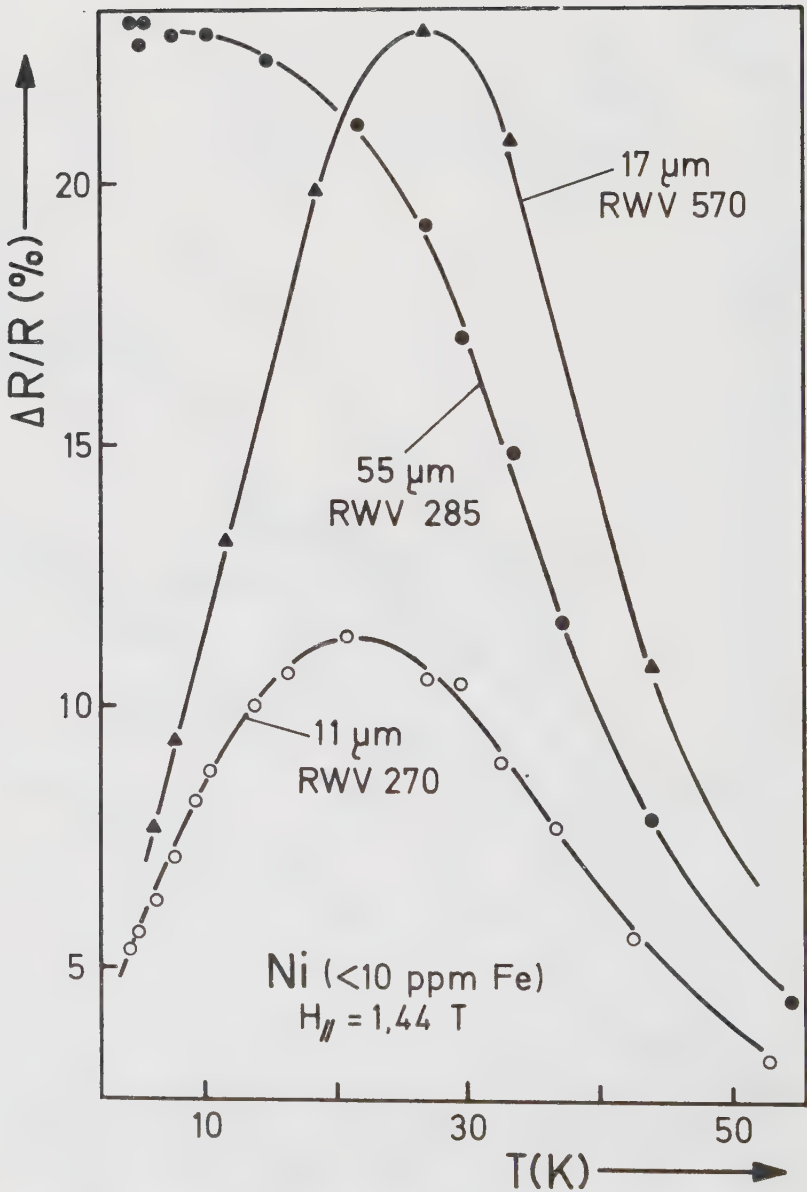


Abb.10: Temperaturabhängigkeit des longitudinalen Magnetwiderstands reiner Nickelfolien unterschiedlicher Dicken und unterschiedlicher Restwiderstandsverhältnisse (RWV) bei konstantem Magnetfeld.

tige Abhängigkeit des Temperaturgangs des Magnetwiderstands von der freien Weglänge der Leitungselektronen (RWV) und von der Folienstärke deutet darauf, daß bei Auftreten des Maximums beide Längen vergleichbar werden. Es sei betont, daß dieser Effekt bei der späteren Diskussion des Einflusses magnetischer Fremdatome auf den Widerstand von Nickelhydrid vernachlässigt werden kann, da der Restwiderstand speziell bei Material A durch die Wasserstoffbeladung um mehr als eine Größenordnung angehoben wird.

2.2 Nickelhydrid

In der Abbildung 11 ist der Verlauf der absoluten magnetischen Widerstandsänderung von Nickelhydrid (P 37) bei einer Temperatur von 4,2 K bzw. 32,6 K zusammen mit den Werten des unbeladenen Materials eingetragen. Insbesondere ist darauf hinzuweisen, daß bei einer entsprechenden Darstellung der relativen Änderung $\Delta R(H)/R(H=0)$ der Maßstab für die beladenen Proben um den Faktor $R_{\text{Ni-H}}(T)/R_{\text{Ni}}(T)$ (bei 4,2 K für P 37 gleich 18,2) zu verkleinern wäre. Der einer parabolischen Funktion ähnliche Verlauf des Widerstands in Abhängigkeit vom Magnetfeld bleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 4,2 K bis etwa 90 K erhalten und ist, wie weiter unten diskutiert wird, für nichtferromagnetische Proben charakteristisch.

Trägt man den Magnetwiderstand von Ni-H bei einem konstanten Feld $H = 1,44$ T gegen die Temperatur auf, ergibt sich die in Abb. 13 am oberen Bildrand eingezeichnete Kurve. Die Ursachen für das schwach ausgeprägte Maximum werden weiter unten (Kap. V.3.2) diskutiert.

2.3 Hydride verdünnter Ni(Fe)-Legierungen

Es erwies sich, daß der anomalen Erhöhung des elektrischen Widerstandes von Nickelhydrid bei tiefen Temperaturen auf

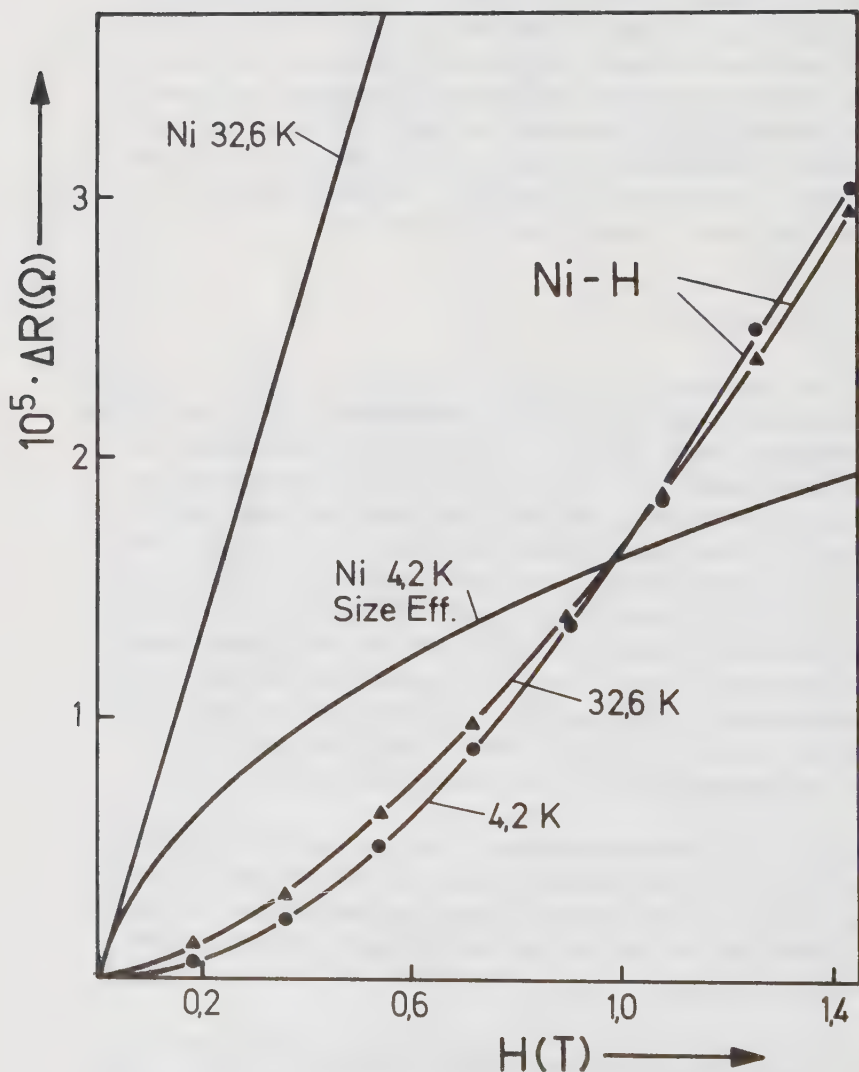


Abb.11: Absolute magnetische Widerstandsänderung der Probe Nr.37 in einem longitudinalen Magnetfeld bei 4,2 K und 32,6 K vor (Ni) und nach (Ni-H) der elektrolytischen Wasserstoffbeladung.

Grund des Einflusses magnetischer Fremdatome eine Verminderung der normalen positiven magnetischen Widerstandsänderung entspricht. Insbesondere erniedrigt sich bei Temperaturen unterhalb des Widerstandsminimums und bei genügender Fremdmomentkonzentration in hohen Magnetfeldern der Widerstand des Hydrids. Die Abbildung 12 zeigt dieses Verhalten der Proben mit 105, 340 bzw. 510 ppm Eisengehalt.

Bei Anlegen eines konstanten Magnetfeldes ergibt sich die in Abb. 13 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstands. Während oberhalb etwa 40 K das im vorhergehenden Abschnitt besprochene normale Verhalten beobachtet wird, fallen die Kurven entsprechend der Ausprägung der Widerstandsminima bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt stark ab. Um den Kurvenverlauf nicht durch die Normierung zu verfälschen, wurden die ΔR -Werte auf den Widerstand bei einer Temperatur bezogen, die einerseits außerhalb des Bereichs der Tieftemperaturanomalien liegt und bei der andererseits Nickelhydrid noch stabil ist.

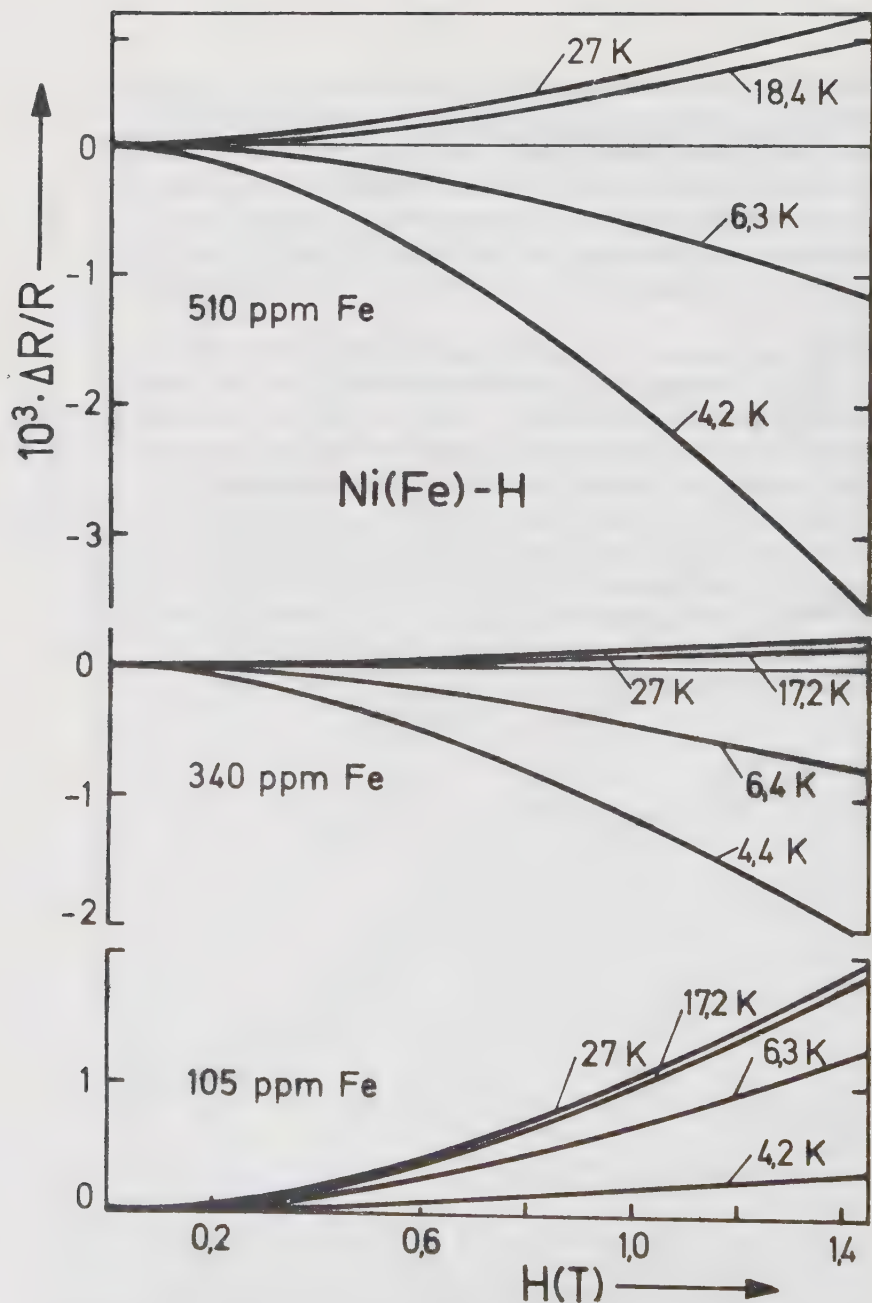


Abb.12: Longitudinaler Magnetwiderstand von Ni(Fe)-H mit 105 ppm, 340 ppm und 510 ppm Eisengehalt bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4,2 K und 27 K.

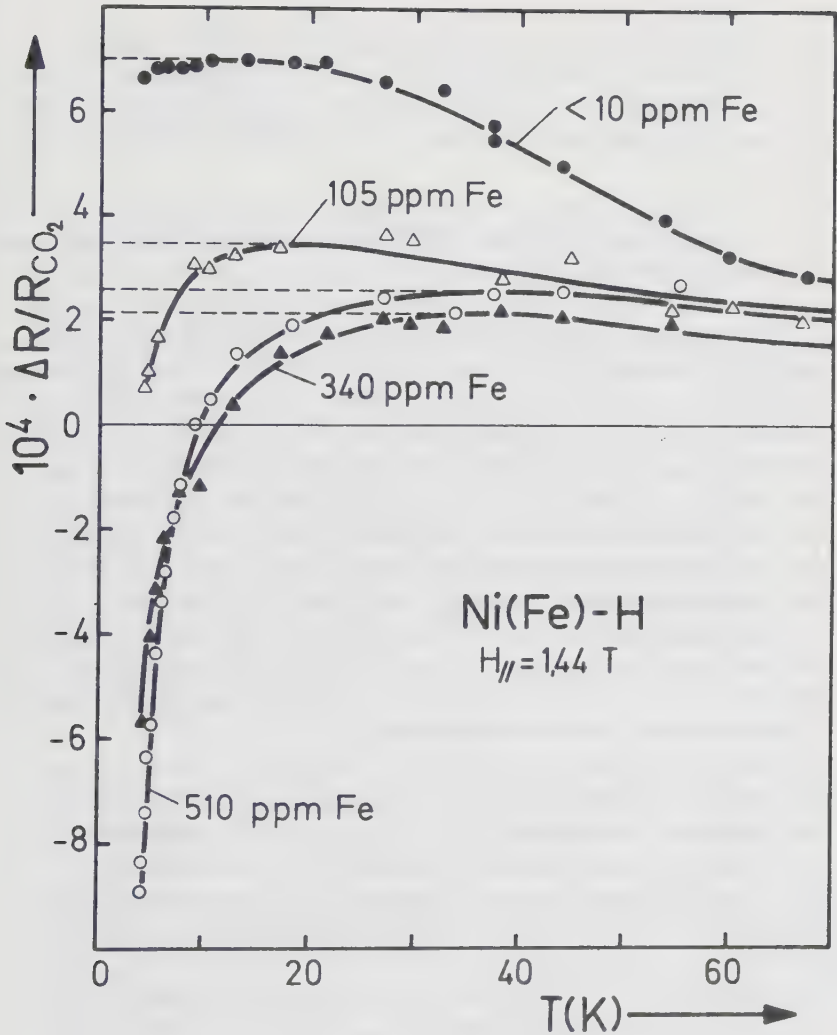


Abb.13: Temperaturabhängigkeit des longitudinalen Magnetwiderstands von Ni(Fe)-H mit 105 ppm, 340 ppm und 510 ppm Eisengehalt bei konstantem Magnetfeld ($R_{CO_2} = R(195 \text{ K})$). Durch die gestrichelten Linien sind die extrapolierten Werte des normalen positiven Magnetwiderstandsanteils angedeutet, die in der vorliegenden Arbeit zur Ermittlung des negativen Anteils verwendet werden.

V. DISKUSSION

1. Longitudinaler Magnetwiderstand normaler Metalle

1.1 Ursachen der Widerstandsänderung in longitudinalen Magnetfeldern

Im Gegensatz zu dem transversalen Magnetwiderstand ($\vec{H}$ senkrecht $\vec{E}$), der sich teilweise durch das Modell freier Elektronen deuten läßt, kann das Auftreten einer Widerstandsänderung in longitudinalen Magnetfeldern ($\vec{H}$ parallel $\vec{E}$) nur durch die Annahme einer Bindung der Elektronen im Metall erklärt werden⁴⁰. Dies bedeutet, daß die Geschwindigkeit des Elektrons in Feldrichtung ($\vec{E}$ und $\vec{H}$) nicht nur von seiner Energie und der zum Feld parallelen Komponente des Wellenvektors abhängt, sondern auch eine Funktion der zu $\vec{E}$ senkrechten Komponenten des Wellenvektors ist. Da sich aber gerade diese Komponenten in longitudinalen Magnetfeldern ändern, ergibt sich im realen Metall auch eine longitudinale magnetische Widerstandsänderung.

Die Theorie liefert für schwache Magnetfelder eine Widerstandszunahme proportional zu H^2 . Als schwach kann das Magnetfeld solange bezeichnet werden, wie der Krümmungsradius der Elektronenbahn im Magnetfeld groß gegen die freie Weglänge der Elektronen ist. Im Feldbereich darüber wird meistens ein linearer Zusammenhang von H und $\Delta \varphi(H)/\varphi_0$ beobachtet (z.B.^{41,42,43}), während sich bei sehr hohen Feldern ein Sättigungswert einstellt. Dieser wird dann erreicht, wenn das Elektron zwischen zwei Stößen auf der durch das Feld erzwungenen Spiralbahn mehrmals umläuft^{44,45}. Sein Zahlenwert ist durch die Einzelheiten der Streumechanismen bestimmt.

Effekte, die durch den Magnetisierungsvorgang in ferroma-

gnetischen Materialien oder durch magnetische Legierungszusätze hervorgerufen werden, seien aus der Diskussion zunächst ausgeschlossen. Sie werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

Will man das soeben beschriebene Verhalten quantitativ erfassen oder insbesondere auch die Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstandes beschreiben, so ist es unumgänglich, die verschiedenen Streuprozesse näher zu untersuchen und hinsichtlich ihrer Bedeutung bei der jeweiligen Temperatur zu prüfen (siehe z.B. ^{46,47}). Während bei 4,2 K in der Hauptsache Verunreinigungsatome und Gitterdefekte die Stoßpartner der Leitungselektronen sind, bestimmt im Temperaturbereich darüber im wesentlichen die Elektron-Phonon-Streuung den elektrischen Widerstand. Theoretisch lassen sich diese isotropen Streuprozesse durch eine Relaxationszeit-Näherung beschreiben. Niederenergetische Phononen oder auch innere oder äußere Oberflächen (Size-Effekt) können zusätzlich Kleinwinkel-Streuung verursachen, die als eine Art Diffusionsbewegung der Leitungselektronen betrachtet werden kann.

Die Modellrechnungen ergeben für die isotropen und anisotropen Effekte unterschiedliche Sättigungswerte des longitudinalen Magnetwiderstandes ^{46,48}. Im Experiment konnte dies bisher nur zum Teil bestätigt werden, da die Deutung der Ergebnisse wegen der Vielfalt der interferierenden Einflüsse problematisch ist ^{49,50,51}.

Lassen sich experimentell einzelne Größen wie z.B. Verunreinigungs-, Fehlstellen- oder Versetzungskonzentration gezielt variieren, so gibt eine Darstellung mit Hilfe der Kohlerschen Regel ⁵² weiteren Aufschluß über die Bedeutung des jeweiligen Streuprozesses ⁵³. Sie besagt, daß die magnetische Widerstandsänderung $\varrho(B) - \varrho(B=0)/\varrho(B=0) = \Delta\varrho/\varrho_0$ eine durch den Streumechanismus bestimmte Funktion des Quotienten B/ϱ_0 ist. Bei Proben unterschiedlicher Defekt- oder Verunreinigungs-konzentration reduzieren

sich die Magnetwiderstandskurven in einer Darstellung der Form $\Delta \varphi / \varphi_0 = F(B/\varphi_0)$ dann zu einer gemeinsamen Kurve, wenn im untersuchten Temperatur-, Feld- und Konzentrationsbereich der gleiche Streuprozess dominiert.

1.2 Kupfer und Nickelhydrid

Eines der Metalle, an denen diese Effekte sehr eingehend untersucht sind, ist Kupfer (z.B.^{47,49,54}). Bezüglich der Kristallstruktur und der Elektronenkonfiguration bestehen Ähnlichkeiten mit Nickelhydrid. Ein direkter Vergleich der Meßergebnisse wird jedoch dadurch behindert, daß die meisten Experimente an hochreinem Kupfer mit Restwiderstandsverhältnissen bis zu 10^5 durchgeführt wurden. Der spezifische Widerstand von Nickelhydrid bei 4,2 K beträgt etwa $5 \cdot 10^{-7} \Omega \text{cm}$ und liegt somit um 4 bis 5 Größenordnungen über dem von Reinstkupfer. Dementsprechend unterscheiden sich natürlich auch die freien Weglängen der Leitfähigkeitselektronen. Wollte man zum Vergleich eine Meßkurve wie in Abb. 11 für reinstes Kupfer aufnehmen, würden bei 4,2 K schon Magnetfelder in der Größenordnung von 10^{-4} T genügen.

Dennoch soll der Versuch unternommen werden, das Magnetwiderstandsverhalten von Nickel-Wasserstoff hinsichtlich der Größenordnung und der Feldabhängigkeit insbesondere mit den für Kupfer bekannten Magnetwiderstandseffekten⁵⁴ zu vergleichen. Dem der vorliegenden Untersuchung für Nickelhydrid zugänglichen Bereich des Arguments B/φ_0 der Kohlerschen Regel entspricht im Falle von Kupfer bei Raumtemperatur ein Magnetfeldbereich bis etwa 10 T. In Abb. 14 sind entsprechende Meßbefunde an Kupfer aus einer Arbeit von Launay, Dolecek und Webber⁵⁴ zusammen mit den Meßwerten für Nickelhydrid eingetragen. Die Kurve für Kupfer bei 297 K stimmt mit dem für Ni-H bei Temperaturen zwischen 4,2 K und 74 K ermittelten Verlauf bezüglich der

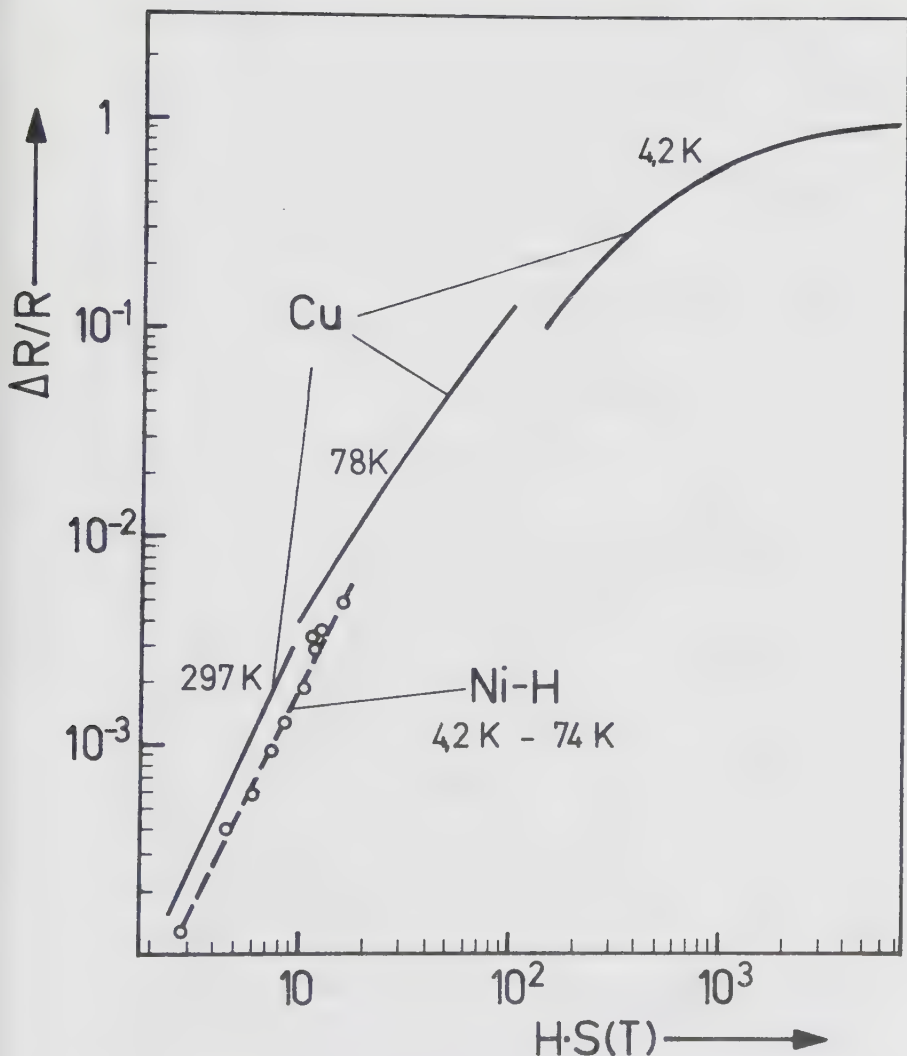


Abb.14: Darstellung des longitudinalen Magnetwiderstands von Kupfer (Lit.54) und von Nickelhydrid (Probe Nr.37) entsprechend der Kohlerschen Regel. Die Abszisse ist in Einheiten von $H \cdot S$ unterteilt ($S = R(273\text{ K})/R(T)$ bei $H = 0$). S ist dem spezifischen Widerstand bei der Temperatur T umgekehrt proportional. Die für Ni-H eingetragenen Meßpunkte entsprechen den $\Delta R/R$ -Werten bei einem Feld von $1,44\text{ T}$ und Temperaturen zwischen $4,2\text{ K}$ und 74 K .

Steigung gut überein. Es kann nicht entschieden werden, ob die horizontale Verschiebung der beiden Kurven auf einer temperaturbedingten Änderung der Abhängigkeit des Widerstands vom Magnetfeld oder auf einem prinzipiellen Unterschied im Verhalten von Kupfer und Nickel-Wasserstoff beruht. Messungen des Magnetwiderstands von Ni-H bei Temperaturen unterhalb 4,2 K und bei sehr hohen Magnetfeldern könnten hierüber Aufschluß geben. Eine grobe Abschätzung an Hand von Literaturangaben^{36,64} des Verlaufs der magnetischen Widerstandsänderung von Nickel ergibt in der Darstellungsweise der Abb. 14 eine ähnliche Kurve wie für Kupfer, die jedoch parallel zur Abszisse um etwa eine Größenordnung zu kleineren Feldstärken verschoben ist.

Für die Beurteilung der Vollständigkeit der Hydridbildung bzw. der damit verbundenen Tilgung des Ferromagnetismus von Nickel ist die Magnetwiderstandsmessung besonders geeignet. Aus Vorversuchen ist bekannt, daß schon kleinste ferromagnetische Bereiche in der Nickelhydridprobe insbesondere bei kleinen Feldstärken Abweichungen von dem quadratisch mit dem Feld ansteigenden Verlauf des Magnetwiderstands hervorrufen. In diesem Fall würde $\Delta \varrho / \varrho_0$ erst oberhalb der zur magnetischen Sättigung erforderlichen Feldstärke einem Quadratgesetz gehorchen. Aus Abb. 15 ist zu ersehen, daß sich der Magnetwiderstand von Nickelhydrid in dem gesamten untersuchten Temperatur- und Feldbereich quadratisch mit der Feldstärke ändert. Auf die geringfügigen Abweichungen bei hohen Feldern unterhalb 40 K wird in Abschnitt V.3.2 noch eingegangen.

Ein ähnliches Verhalten des Magnetwiderstands von Nickel-Wasserstoff oberhalb des hier untersuchten Temperaturbereichs konnte von Becker nachgewiesen werden^{55,56}. Bei Stickstofftemperatur stimmen die Meßergebnisse mit denen der vorliegenden Arbeit bezüglich der Größenordnung und des Feldverlaufs überein.

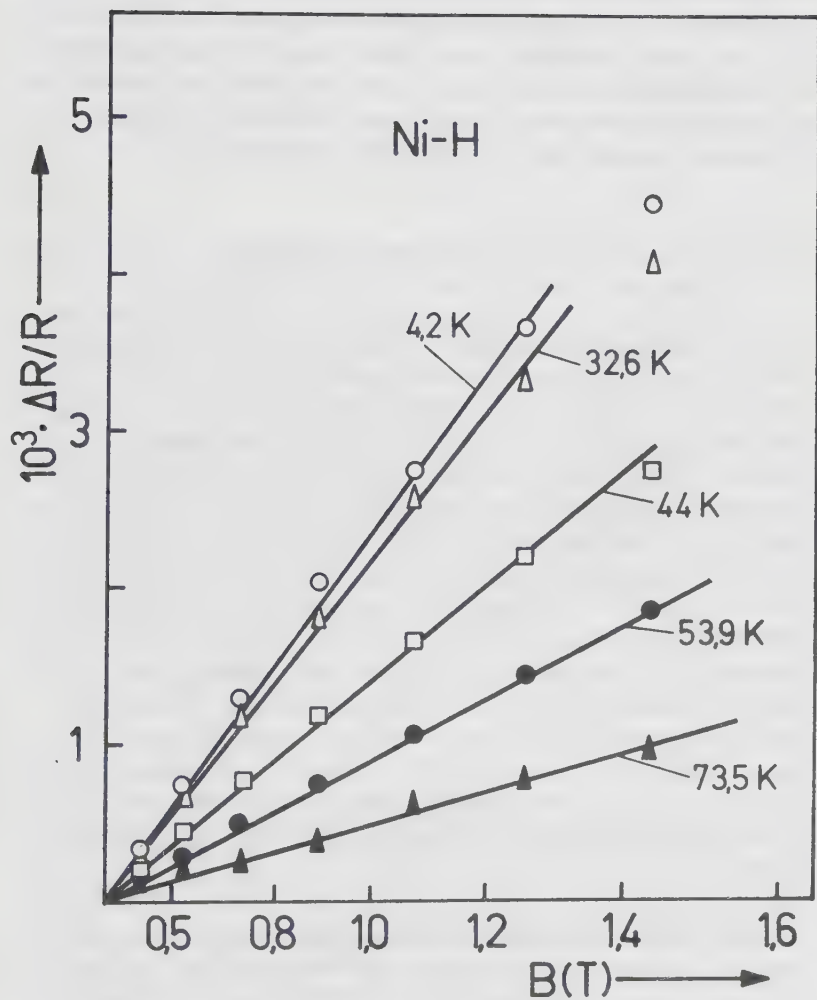


Abb.15: Longitudinaler Magnetwiderstand von Nickel-Wasserstoff (Probe Nr.37) bei Temperaturen zwischen 4,2 K und 73,5 K in einer Darstellung mit quadratischer Feldachse.

Das in diesem Abschnitt beschriebene Verhalten der magnetischen Widerstandsänderung von Nickel-Wasserstoff ist für normale Metalle wie z.B. Kupfer charakteristisch. Die Hydridbildung in Nickel auf elektrolytischem Wege gelingt so vollständig, daß die im nächsten Abschnitt zu diskutierenden Eigenheiten ferromagnetischer Metalle im Falle von Nickelhydrid außer acht gelassen werden können.

2. Longitudinaler Magnetwiderstand von Nickel

Zusätzlich zu den soeben besprochenen Streumöglichkeiten für Leitungselektronen in normalen Metallen sind der Widerstand und der Magnetwiderstand von Ferromagnetika von den Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Magnonen, zwischen Bahnmomenten der Elektronen und deren Spins und auch der Elektronen untereinander abhängig^{39,57,58,59}. Eine grundsätzliche Schwierigkeit besteht darin, daß durch das außen angelegte Magnetfeld $\vec{H}$ das $\vec{B}$ -Feld im Innern der Probe auf Grund ihrer spontanen Magnetisierung nur über einen gewissen Bereich variierbar ist, jedoch nicht bis zu dem Wert $\vec{B} = 0$ gesenkt werden kann. Die Größe ϱ_0 , auf die die Widerstandsänderung und entsprechend der Kohlerschen Regel auch das Feld $\vec{B}$ zu beziehen ist, kann nur durch Extrapolation gefunden werden⁶⁰. Um hierbei eine befriedigende Genauigkeit zu erreichen, muß der Quotient B/ϱ_0 experimentell über einen möglichst großen Bereich verändert werden⁶⁰.

Für das Verständnis der Widerstandsänderung in schwachen Magnetfeldern, d.h. in Feldern, die kleiner sind als das für das Erreichen der magnetischen Sättigung erforderliche Feld, ist es wegen der auftretenden Anisotropien notwendig, den longitudinalen zusammen mit dem transversalen Effekt zu betrachten.

Die Anisotropie* des elektrischen Widerstandes von Nickel bezüglich der Magnetisierung und infolgedessen auch bezüglich des angelegten Feldes ist lange bekannt und wurde von vielen Autoren untersucht (z.B. Kaya 1927⁶¹ und Döring 1938⁶²). F.D. Schwerer und J. Silcox (1971) konnten auf Grund umfangreicher experimenteller Daten eine Erklärung finden^{60,63,64,65}, die an Hand der Abb. 16 kurz erläutert werden soll:

Trägt man den Gesamtwiderstand gegen B/ϱ_0 auf, so ist nur der stark ausgezogene und der gepunktete Teil der Kurven experimentell zugänglich. Die gepunktete Linie entspricht der Widerstandsänderung während des Magnetisierungsvorgangs. Aus der Kohlerschen Regel** und den genannten experimentellen Arbeiten folgt, daß sich die Anisotropie $\Delta(\varrho_0, B)$ bei dem Feld $H = 0$ aus zwei Anteilen zusammensetzt. Der eine (Δ_{SP}) bezieht sich auf den Widerstand (bei $B = 0$) und kommt durch Asymmetrien im Streuprozess der Leitungselektronen zustande, während der andere (Δ_{MR}) durch die Anisotropie des normalen Magnetwiderstands (Lorentz-Kraft) hervorgerufen wird. Es gilt:

$$\Delta(\varrho_0, B) = \Delta_{SP} + \Delta_{MR}$$

* Als ferromagnetische Anisotropie wird die Differenz der Widerstandswerte im longitudinalen und im transversalen Magnetfeld bezeichnet, wobei die Feldstärke größer als die zur magnetischen Sättigung der Probe notwendige sein muß. Üblicherweise wird sie für das Feld $H = 0$ ($B = 4\pi J$, J Magnetisierung) angegeben und durch Extrapolation aus dem Hochfeldverlauf des Magnetwiderstands ermittelt.

** Entsprechend der Kohlerschen Regel gilt:

$$\varrho_{//} - \varrho_{0//} = \varrho_{0//} F_{//}(B/\varrho_{0//}) \quad (1) \quad \text{und} \quad \varrho_{\perp} - \varrho_{0\perp} = \varrho_{0\perp} \cdot F_{\perp}(B/\varrho_{0\perp}) \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$\varrho_{//} - \varrho_{\perp} = \varrho_{0//} - \varrho_{0\perp} + \varrho_{0//} F_{//} - \varrho_{0\perp} F_{\perp} \quad (3)$$

$$\Delta(\varrho_0, B) = \Delta_{SP} + \Delta_{MR} \quad (4)$$

Ein Vergleich von (3) und (4) ergibt für Δ_{SP} und Δ_{MR} :

$$\Delta_{SP} = \varrho_{0//} - \varrho_{0\perp} ; \quad \Delta_{MR} = \varrho_{0//} \cdot F_{//} - \varrho_{0\perp} \cdot F_{\perp}$$

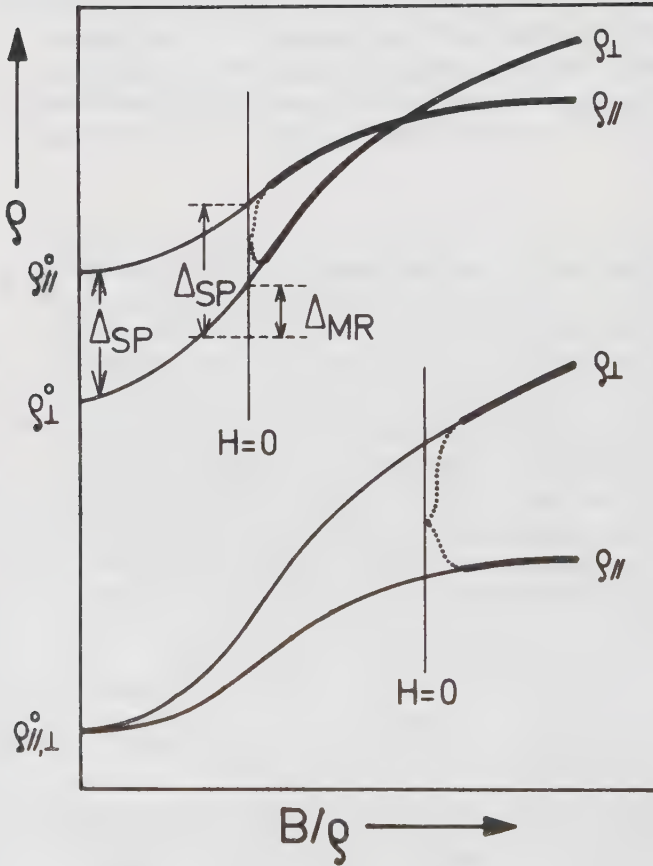


Abb.16: Schematische Darstellung der magnetischen Widerstandsänderung ferromagnetischer Metalle entsprechend der Kohlerschen Regel zur Erklärung der ferromagnetischen Anisotropie (Lit.65).

Da die Widerstandserhöhung im transversalen Feld normalerweise größer ist als im longitudinalen Feld, ist Δ_{MR} negativ. Δ_{SP} ist durch den den Widerstand bestimmenden Streuprozess festgelegt. Für reinste Proben bei tiefen Temperaturen verschwindet Δ_{SP} (unteres Kurvenpaar der Abb. 16), während es bei Verunreinigung der Proben mit Eisen- und Kobaltatomen besonders groß wird (oberes Kurvenpaar)⁶⁵. Es muß deshalb angenommen werden, daß das Verhalten der vorliegenden Proben mit dem des oberen Kurvenpaares von Abb. 16 vergleichbar ist. In dieser Darstellung bedeutet eine Temperaturerhöhung eine Verschiebung der Achse $H = 0$ nach links und somit eine Vergrößerung der Anisotropie Δ , wie sie auch qualitativ im Experiment zu beobachten war. Da der transversale Widerstandseffekt nicht untersucht wurde, kann die Anisotropie nicht explizit angegeben werden. Aus Abb. 8 kann aber entnommen werden, daß die absolute Widerstandsänderung ΔR , die durch Multiplikation der Meßwerte mit dem jeweils angegebenen Widerstand im Feld $H = 0$ zu gewinnen ist, bei kleinen Feldstärken z.B. bei 100 K wesentlich größer ist als bei 4,7 K.

Wie soeben gezeigt, wird der Temperaturverlauf der absoluten magnetischen Widerstandsänderung durch die Normierung mit Hilfe des Widerstands beim Feld $H = 0$ verdeckt. Würde in den Abbildungen 8, 9 und 10 ΔR anstatt $\Delta R/R$ gegen das Feld bzw. die Temperatur aufgetragen, ergäbe sich für die Probe P37 im untersuchten Temperaturbereich eine Zunahme der ΔR -Werte mit steigender Temperatur und für P38, P39 und P41 eine leichte Abnahme. Dies steht in Einklang mit dem Kurvenverlauf in Abb. 16, da bei einem Übergang von hohen zu niederen B/Φ_0 -Werten die Krümmung der Kurve das Vorzeichen wechselt.

Für die Erklärung der Meßergebnisse im Bereich höherer Temperaturen ($T > 70$ K) sind die bisherigen Ausführungen nicht ausreichend, da Nickel mit wachsender Temperatur bei hohen Feldern einen zunehmend negativen Magnetwiderstand aufweist. Gerlach und Schneiderhan³⁷ konnten diesen Effekt

der Erhöhung der spontanen Magnetisierung durch das äußere Magnetfeld zuschreiben, das der Erniedrigung der Magnetisierung infolge der Wärmebewegung entgegenwirkt. Mott³⁸ gab hierfür 1936 auch eine theoretische Erklärung. Der waagerechte Verlauf der Magnetwiderstandskurve bei 100 K in Abb. 8 kommt durch eine Überlagerung der normalen positiven Komponente des Magnetwiderstands mit dem soeben erwähnten Anteil zustande (siehe^{55,56}).

Eine grobe Abschätzung der freien Weglänge l der Leitfähigkeitselektronen mit Hilfe des spezifischen Widerstands für die unbeladene reinste Probe P37 zeigt, daß die Weglänge l etwa $1 \cdot 10^{-4}$ cm beträgt. Bei einer Probe mit einer Folienstärke von 10^{-3} cm bedeutet dies, daß ein Teil des elektrischen Widerstandes durch Streuung an den Grenzflächen der Probe zustande kommt⁶⁶. Magnetfelder parallel zur Folienebene zwingen die Elektronen in helixartige Bahnen, deren Achse parallel zur Folienebene verläuft. Hierdurch wird der durch die Oberflächenstreuung hervorgerufene Widerstandsanteil vermindert und schließlich in hohen Feldern gänzlich aufgehoben^{36,67}. Die in dem Abschnitt IV.2.1 und den Abbildungen 9 und 10 festgestellte Abnahme des Magnetwiderstandes der Probe P37 in Richtung tiefer Temperaturen dürfte demnach als ein solcher Size-Effekt zu deuten sein.

Die vor der Wasserstoff-Beladung an den verschiedenen Nickel-Proben gewonnenen Meßbefunde lassen sich im Rahmen des für Ferromagnetika spezifischen und bekannten Verhaltens erklären. Geringfügige Eisen-Zusätze bewirken kein anomales Verhalten des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld.

3. Elektrischer Widerstand und Magnetwiderstand verdünnter Legierungen - Kondoeffekt

Nachdem 1967 Baranowski und Szymaszek²² etwa gleichzeitig

mit H.J. Bauer und K.H. Bauer²³ Tieftemperaturanomalien des elektrischen Widerstands von Nickelhydrid festgestellt hatten, wurden in weiteren Arbeiten^{25,26,27} die Ursachen für dieses Verhalten untersucht. Die hierbei gefundene Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität von der Reinheit und dem Wasserstoff-Beladungszustand der Proben erhärtete die Vermutung, daß die Anomalien im Sinne des Kondoeffekts⁶⁸ durch verdünnt eingebaute Eisenatome zu deuten sein könnten. Der endgültige Nachweis durch einen quantitativen Vergleich des Verhaltens von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung mit der Theorie erforderte - wie eingangs erwähnt - weitere Vorarbeiten und Versuche, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

3.1 Aussagen der Theorie über das Verhalten von Widerstand und Magnetwiderstand

Die Theorie des Kondoeffekts wird in einem kurzen Überblick dargelegt, wobei insbesondere die für einen Vergleich mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen interessierenden Resultate explizit angegeben sind. Eine ausführliche zusammenfassende Darstellung der bis 1970 erschienenen theoretischen Arbeiten hat K. Fischer²⁸ gegeben.

Baut man in diamagnetische Metalle wie Cu, Ag und Au verdünnt Übergangsmetall-Atome (z.B. Fe, Cr, Mn, V) ein, so verhält sich das gelöste Atom wie der Träger eines freien magnetischen Moments. Hierdurch wird die verdünnte Legierung bei hohen Temperaturen paramagnetisch und erhält eine dem Curie-Weiss'schen Gesetz gehorchende temperaturabhängige Suszeptibilität. Im Bereich unterhalb einer für jeden Legierungstyp charakteristischen Temperatur T_K - der Kondotemperatur - findet ein Übergang in einen Zustand statt, in dem lediglich der temperaturunabhängige Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen (allerdings wesentlich erhöht) existiert. Im Bereich der Kondotemperatur beeinflusst

sen die Fremdatome die meisten Eigenschaften der Legierung ganz entscheidend. Der elektrische Widerstand durchläuft ein Minimum, die spezifische Wärme ist ungewöhnlich vergrößert, die magnetische Widerstandsänderung wird negativ und die Thermokraft besitzt ein stark ausgeprägtes Extremum bei T_K .

Schon vor 1960 gelang es Friedel^{69,70} und Blandin⁷¹ auf Grund des Konzepts des "virtuell gebundenen Zustands" Voraussagen über das Auftreten lokaler magnetischer Momente in verschiedenen Legierungen zu machen. Diesen Vorstellungen nach ist die Existenz der Momente abhängig von dem Gleichgewicht zwischen der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen in der nicht gefüllten d- bzw. f-Schale des Fremdatoms und der Kopplung der Fremdatom-Elektronen mit dem Leitungsband der Matrix. Anderson⁷² und Wolff⁷³ konnten auf Grund von Modellrechnungen weitere Kriterien finden. Jedoch stößt die quantitative Berechnung der elektronischen Eigenschaften nach diesem Modell auf große Schwierigkeiten.

Schon vor Erscheinen der Friedelschen Arbeiten hatten Zener⁷⁴, Rudermann und Kittel⁷⁵, Kasuya⁷⁶ und Yosida⁷⁷ vorgeschlagen, den Einfluß der magnetischen Fremdatome durch einen Hamiltonoperator der Form

$$H_{\text{Ex}} = -J \cdot \Omega \cdot \vec{S} \cdot \vec{s}(o)$$

(J = Austauschenergie, Ω = Atomvolumen, $\vec{S}$ = Spin des Fremdatoms, $\vec{s}(o)$ = Spindichte der Elektronen am Ort des Fremdatoms)

zu beschreiben. In diesem s-d-Austausch-Modell werden keine zusätzlichen Annahmen bezüglich der Bandstruktur oder der Energie des d-Zustandes gemacht. In erster Näherung ergibt sich ein temperaturunabhängiger Beitrag der Fremdatome zum elektrischen Widerstand. Kondo erkannte, daß die zweite Näherung zu einer logarithmischen Divergenz des Wi-

derstands bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt führt⁶⁸:

$$\varrho_{\text{Ex}} = c \cdot \varrho_M \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot z \cdot J}{\varepsilon_F} \cdot \log T\right)$$

(ϱ_M = Funktion von $(J, N/V, \varepsilon_F)$, ε_F = Fermienergie, c = Fremdmoment-Konzentration, z = Anzahl der Leitungselektronen pro Atom, N/V = Atomkonzentration)

Ist J negativ, wächst ϱ_{Ex} logarithmisch mit abnehmender Temperatur.

Bei Berücksichtigung des Phononen-Anteils kann für den Gesamtwiderstand der Probe folgender Ausdruck hergeleitet werden:

$$\varrho = a \cdot T^5 + c \cdot \varrho_0 - c \cdot \varrho_1 \cdot \log T, \quad (1)$$

wobei $c \cdot \varrho_0 = c \cdot (\varrho_M + \varrho_A)$ und $\varrho_1 = 3z \cdot |J| \cdot \varrho_M / \varepsilon_F$ ist. (ϱ_A berücksichtigt Gitterverformung, unterschiedliche Wertigkeit, etc.).

Es resultiert also ein Widerstandsminimum bei der Temperatur T_{min} :

$$T_{\text{min}} = (\varrho_1 / 5a)^{1/5} c^{1/5} \quad (2)$$

Die logarithmische Divergenz am absoluten Nullpunkt, wie sie sich aus der ursprünglichen Arbeit⁶⁸ von Kondo ergab, hat keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Sie zeigt nur an, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur⁶⁸ T_K die gewählte Beschreibung nicht mehr angemessen ist. Diese Temperatur wird "Kondotemperatur" genannt und ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$T_K = T_F e^{-\frac{1}{|J| n}}$$

($k T_F = \epsilon_F$, n = Elektronendichte pro Atom an der Fermikante)

Verfeinerte theoretische Berechnungen, insbesondere von Abrikosov⁷⁸, Suhl⁷⁹ und Nagaoka⁸⁰, zeigten, daß unterhalb T_K ein neuer quasigebundener Zustand existiert, der im wesentlichen aus dem lokalen magnetischen Moment und einer Wolke polarisierter Elektronen zu dessen Abschirmung besteht. Die Äquivalenz der verschiedenen Beschreibungen^{78, 79, 80} konnte nachgewiesen werden^{81, 82, 83, 84}. Für Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen, da die vorliegenden Experimente nicht in den Bereich $T \ll T_K$ vorstoßen.

Aus dem Erwähnten wird ersichtlich, daß es sich bei dem Kondoeffekt nicht um ein Einteilchen-Problem handelt, sondern daß die Erklärung nur mit Hilfe einer Vielkörper-Theorie zu finden ist. Die Einzelheiten des Streuprozesses eines Elektrons hängen von dem Zustand des Fremdatoms ab, in den es durch den vorangegangenen Streuvorgang gebracht worden war. Dieser jedoch ist wieder erst durch die weitere Vorgeschichte definiert. Auf diese Weise entsteht durch das Fremdatom eine Korrelation zwischen den verschiedenen Vorgängen und führt zu einer indirekten Wechselwirkung der Leitungselektronen.

Alle bisherigen theoretischen Betrachtungen gelten nur für verdünnte Legierungen, d.h. für einen Konzentrationsbereich, in dem Wechselwirkungen zwischen den Fremdatomen vernachlässigt werden können. Widerstandsmessungen bei 4,2 K an Cu(Fe)-Legierungen deuten darauf, daß diese kritische Konzentration bei etwa 500 ppm liegt⁸⁵. Der entsprechende Wert für Chrom in Kupfer dürfte wesentlich geringer sein⁸⁶. Es erscheint also die Annahme gerechtfertigt, daß ohne äußere Magnetfelder die einzelnen Fremdmomente der hier zu besprechenden Ni(Fe)-H-Legierungen voneinander unabhängig sind.

Eng verknüpft mit dem Problemkreis miteinander wechsel-

wirkender Fremdatome ist die Frage des Einflusses von Magnetfeldern auf das Kondoverhalten⁸⁷. Der im Experiment beobachtete negative Magnetwiderstand⁸⁸ kann qualitativ durch das Ausfrieren der "Spin-Flip-Streuung" im magnetischen Feld erklärt werden: Ohne äußeres oder inneres Feld kann sich der Spin des Fremdmoments in beliebiger Richtung einstellen. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit einer elastischen Spin-Flip-Streuung (engl. flip: wegschnipsen, hier im Sinne einer Spindrehung bei der Streuung) der Leitungselektronen an den magnetischen Momenten der Fremdatome.

Bei Einschalten eines Feldes wird dieser Prozeß wegen der Drehung der Spins in eine Vorzugsrichtung anisotrop und unelastisch. Je größer $\mu_B \cdot H$ (μ_B = Bohrsches Magneton) wird, desto schwieriger wird es für die Elektronen, deren Energien einen maximalen Abstand von $k_B \cdot T$ (k_B = Boltzmann-Konstante) von der Fermigrenze haben, einen unbesetzten Zustand im Bereich $k_B \cdot T \pm 2 \mu_B H$ unterhalb der Fermienergie zu finden. Der durch die s-d-Resonanzstreuung hervorgerufene Widerstandsanstieg wird dementsprechend durch äußere Magnetfelder unterdrückt. Rechnungen von Béal-Monod und Weiner^{89,90} zeigen, daß für kleine Felder ($\mu_B \cdot H / k_B T < 1$) der negative Magnetwiderstand quadratisch mit der Magnetisierung der Fremdmomente ansteigt. Da diese aber dem äußeren Feld proportional ist, gilt:

$$\Delta \varrho / \varrho_0 \propto H^2 \quad (3)$$

Diese Abschätzung ist sowohl für $T > T_K$ als auch für $T \approx T_K$ gültig⁸⁹.

In hohen Magnetfeldern ($\mu_B H / k_B T > 2$) sind alle Spins parallel gerichtet. Der Magnetwiderstand ist dann durch die Änderung der Streuamplituden mit der Temperatur und dem Feld bestimmt.

3.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse an Ni(Fe)-N mit der Theorie und Befunden an Cu(Fe)

Die systematische Untersuchung der später als Kondoeffekt bezeichneten Anomalien des elektrischen Widerstandes wurde etwa um 1950 durch zwei Veröffentlichungen von Gerritsen und Linde^{91,92} über verdünnte Ag(Mn)- und Cu(Fe)-Legierungen eingeleitet. Das System Cu(Fe) war in den folgenden Jahren der Gegenstand vieler experimenteller Arbeiten (z.B. 93,94,95,96,97). Erst nachdem Kondo 1964 die Basis für eine theoretische Erklärung⁶⁸ geschaffen hatte, konnten die experimentellen Bedingungen so geändert werden, daß die Ergebnisse mit der Theorie sinnvoll verglichen werden konnten. Für die Diskussion der elektrischen Eigenschaften von Ni(Fe)-H werden insbesondere die Arbeiten von Daybell und Steyert^{98,99,100} über den elektrischen Widerstand von Cu(Fe) herangezogen.

In Abb. 17 ist der Widerstandsanstieg unterhalb der Minimumtemperatur gegen die Temperatur in logarithmischer Darstellung aufgetragen. Unterhalb etwa 8 K ergibt sich in Übereinstimmung mit Gleichung (1) ein linearer Zusammenhang. Die Steigung der Geraden sollte sich proportional zur Eisenkonzentration ändern. Die zu den Proben mit 105 und 340 ppm Fe gehörenden Steigungen verhalten sich zueinander wie die jeweiligen Fe-Konzentrationen, während der entsprechende Steigungswert der Probe mit 510 ppm Fe etwas zu hoch liegt. Die den Widerstandsminima zugeordneten Temperaturen der Proben Nr. 38, Nr. 41 und Nr. 39 (105 ppm, 340 ppm und 510 ppm Fe) betragen 13,2 K, 15,5 K und 16,3 K. Dies entspricht etwa der sich aus der Theorie (Gl. (2)) ergebenden äußerst schwachen Konzentrationsabhängigkeit der Minimumtemperatur (proportional zu $c^{1/5}$). Setzt man voraus, daß der Widerstandsbeitrag der Phononen (Proportionalitätsfaktor a von T^5 in Gl. (1)) für alle Proben gleich ist, so ergibt sich nach Gl. (2) bei den hier untersuchten Fe-Konzentrationen eine Verschiebung der Minimumtemperatur für die Probe P38 bzw. P39 um - 3,3 K bzw. um

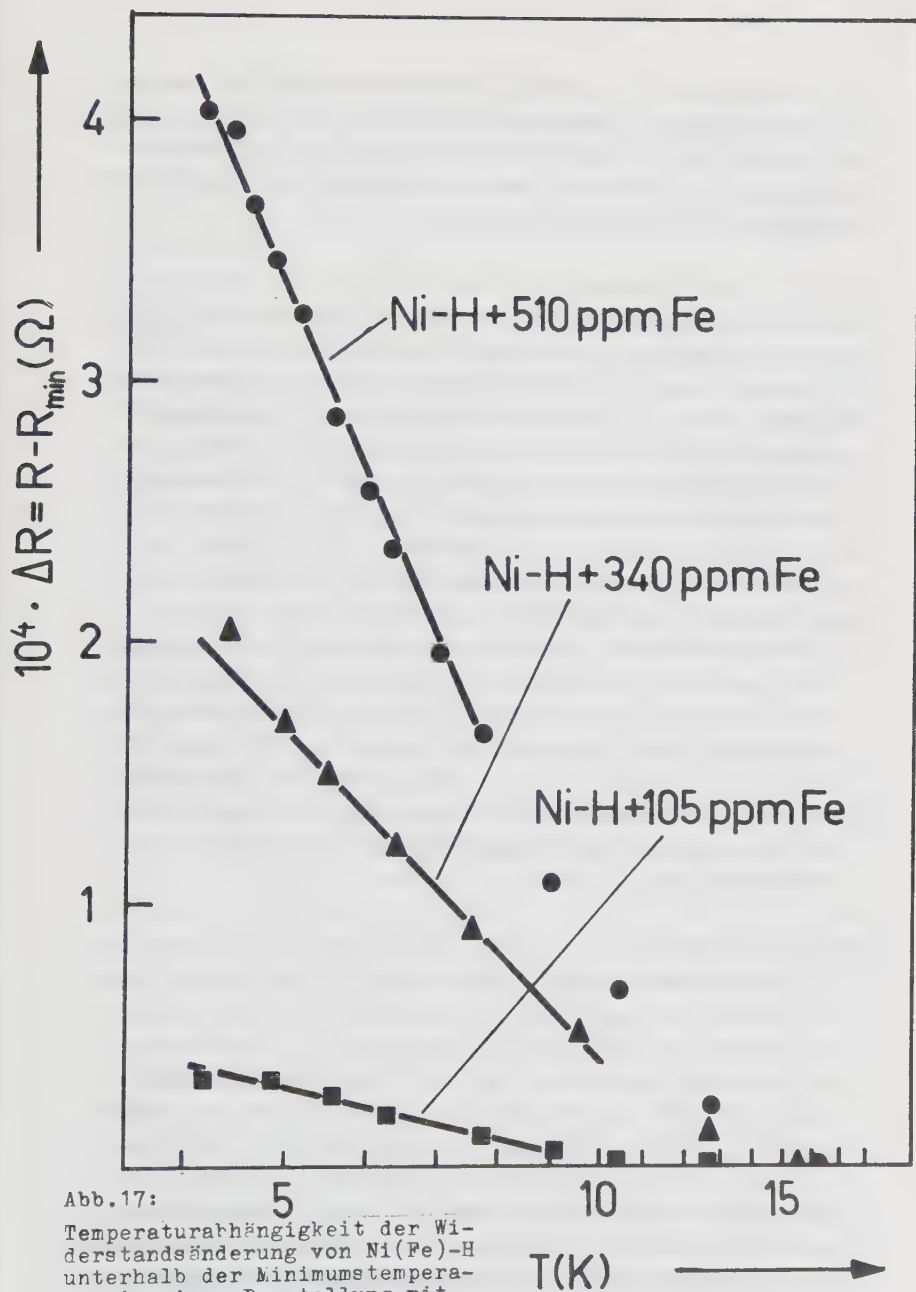


Abb.17:

Temperaturabhängigkeit der Widerstandsänderung von Ni(Fe)-H unterhalb der Minimumtemperatur in einer Darstellung mit logarithmischer Temperaturachse.

+ 1,3 K relativ zu dem Wert für die Probe mit 340 ppm Eisengehalt (P41). Die gemessenen Werte betragen - 2,3 K und + 0,8 K und stimmen damit innerhalb der Meßfehler-Grenzen mit den für die Temperaturverschiebung des Minimums errechneten Werten überein.

Die Lage des Widerstandsminimums von Ni(Fe)-H verschiebt sich außer mit der Fremdmomentkonzentration auch mit dem während der Entgasung abnehmenden Wasserstoffgehalt^{25,26,27}. Diese Verlagerung des Minimums zu tieferen Temperaturen kommt durch die Erhöhung des temperaturbedingten Widerstandsanstiegs während der Desorption¹² zustande. Der temperaturabhängige Anteil des elektrischen Widerstandes von vollständig mit Wasserstoff beladenem Ni-H und Ni(Fe)-H erniedrigt sich andererseits, wie in Kap. III gezeigt wurde, mit dem Störungsgrad des Kristallgitters. Die dem Widerstandsminimum zugeordnete Temperatur ist hierdurch vom Restwiderstand der Hydrid-Proben abhängig. Dieser indirekte Zusammenhang ist auch an anderen verdünnten Legierungen zu beobachten¹⁰¹. Die von Baranowski und Szymaszek an Nickel-Wasserstoff beobachteten Widerstandsminima bei 18 K und 22 K²² dürften wegen der vergleichbaren Fremdatomeinlagerung im Nickel entgegen deren Annahme auch auf einen geringfügigen Eisengehalt der Proben zurückzuführen sein.

Messungen verschiedener Autoren^{99,102} an Cu(Fe)-Legierungen ergaben ebenso Minima bei etwa 15 K. Der gesamte Widerstandsanstieg auf Grund der Fe-Fremdmomente beträgt dort 0,15 nΩcm pro ppm Fe⁹⁹. Bei etwa 0,6 K wird ein Sättigungswert erreicht, der bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen (40 mK) erhalten bleibt. Für die Hydrid-Probe Nr. 39 der vorliegenden Arbeit kann z.B. ein Anstieg im Bereich von 20 K bis 4,2 K von 35 nΩcm ± 20 % abgeschätzt werden. Dies entspricht einer Widerstandszunahme von etwa 0,07 nΩcm pro ppm Fe-Gehalt. Nimmt man nun an, daß die Sättigung wie bei Cu(Fe) auch erst unter 1 K erreicht wird, so muß dieser Wert wegen der logarithmi-

schen Abhängigkeit verdoppelt werden, um den Gesamtanstieg zu erhalten. Diese Abschätzung zeigt, daß der Beitrag der Eisenmomente zum elektrischen Widerstand von Kupfer und von Nickelhydrid nicht nur qualitativ vergleichbar ist, sondern auch in seinem absoluten Betrag annähernd übereinstimmt.

Wie schon in den Kapiteln 1.1 und 3.1 erläutert wurde, ändert sich sowohl der normale positive Magnetwiderstand als auch der anomale negative proportional zu dem Quadrat des angelegten Feldes. Abb. 18 zeigt die Magnetwiderstandskurven der verschiedenen Ni(Fe)-H-Proben bei 4,2 K in einer Darstellung mit quadratischer Feldachse. Das experimentelle Ergebnis stimmt demnach bezüglich der Feldabhängigkeit weitgehend mit der Theorie überein. Will man jedoch den negativen Beitrag pro ppm Eisengehalt ermitteln, muß vorher der positive Anteil abgezogen werden, der - wie gezeigt - von Probe zu Probe variiert. Nur bei Kenntnis des Temperaturverlaufs des Magnetwiderstands (Abb. 13) kann mit einiger Sicherheit durch Extrapolation der positive Anteil abgetrennt werden. Die sich durch Extrapolation ergebenden Werte des positiven Anteils sind in Abb. 13 gestrichelt eingetragen. Ihre Berücksichtigung ergibt bei 4,2 K und einem Feld von 1,44 T einen negativen Beitrag zu der Widerstandsänderung $\Delta R/R_{CO_2}$ pro ppm Eisengehalt von $2,5 \cdot 10^{-6}$, $2,3 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2,3 \cdot 10^{-6}$ ($\pm 15\%$) für die Proben mit 105, 340 bzw. 510 ppm Eisen. Im Falle der reinsten Probe tritt ein nur schwach ausgeprägtes Maximum (Abb. 13) auf; man muß annehmen, daß auch dieses durch Eisenmomente verursacht ist. Benützt man deren negativen Magnetwiderstandsanteil, so fügt er sich in die erwähnte Abhängigkeit in der Weise ein, daß man auf etwa 12 ppm Eisengehalt schließen kann. Dieser Wert entspricht sowohl den Angaben der Herstellerfirma der Folien (12 ppm) als auch der oberen Grenze des Analysenergebnisses (10 ppm) seitens der Firma Siemens. Die eben erwähnte Abschätzung, deren Genauigkeit nach Berücksichtigung aller Fakten mit $\pm 40\%$ angegeben wird, ist eine weitere glaubwürdige Be-

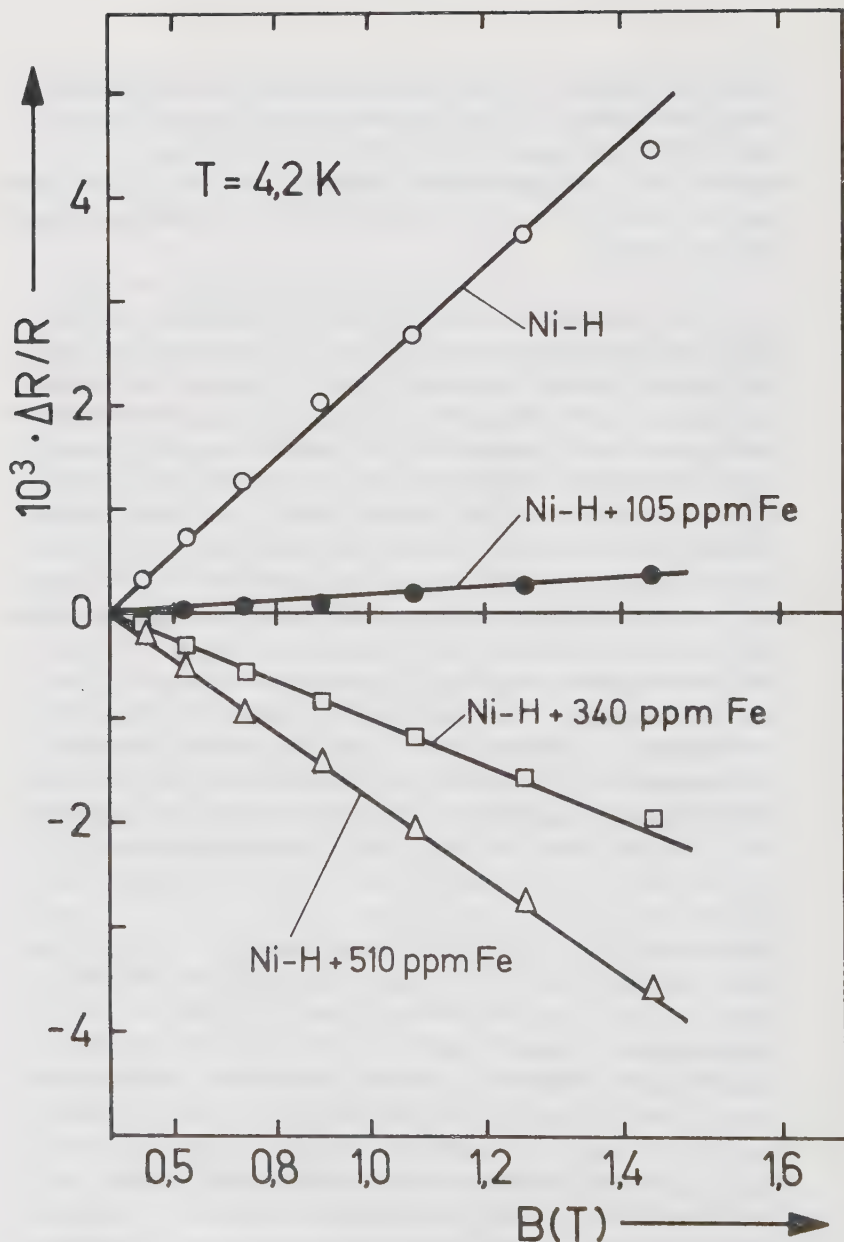


Abb.18: Longitudinaler Magnetwiderstand von Nickel-Wasserstoff ohne und mit Eisenzusätzen der angegebenen Konzentration bei 4,2 K (quadratische Feldachse)

stätigung des an Ni(Fe)-H beobachteten Zusammenhangs von negativem Magnetwiderstand und Fremdmomentkonzentration.

Durch die vorliegenden experimentellen Ergebnisse bezüglich des elektrischen Widerstandes und des Magnetwiderstands, sowie deren Abhängigkeit von der Eisenkonzentration ist der quantitative Nachweis erbracht, daß Eisen in Nickelhydrid Anomalien der Transportgrößen hervorruft, die im Sinne des Kondoeffekts zu deuten sind. Eisenmomente scheinen sich in einer durch interstitiellen Wasserstoff erzeugten Nickelhydridmatrix weitgehend gleich auszuwirken wie in einer Kupfermatrix.

Es sei noch abschließend bemerkt, daß ein ähnliches anomales Verhalten des elektrischen Widerstandes und des Magnetwiderstandes von Nickel-Wasserstoff auch durch geringfügige Zusätze von Chrom oder Mangan hervorgerufen werden könnte. Hierauf deuten z.B. entsprechende Anomalien von Cu(Cr)^{86} , Cu(Mn)^{103} , CuNi(Cr)^{87} und CuNi(Mn)^{104} hin. Für wasserstoffbeladene NiCr-Legierungen wurden bereits vorläufige Ergebnisse erhalten¹⁰⁵.

Literaturverzeichnis

- 1 A.Nikuradse, R.Ulbrich: Das Zweistoff-System Gas-Metall, München 1950
- 2 B.Baranowski, M.Smialowski: J.Phys.Chem.Solids 12, 206 (1959)
- 3 B.Baranowski, M.Smialowski: Bull.Acad.pol.sci., Ser.sci.chim. 7, 663 (1959)
- 4 B.Baranowski: Bull.Acad.pol.sci., Ser.sci.chim. 10, 451 (1962)
- 5 E.O.Wollan, J.W.Cable, W.C.Koehler: J.Phys.Chem.Solids 24, 1141 (1960)
- 6 A.Janko: Bull.Acad.pol.sci., Ser.sci.chim. 8, 131 (1960)
- 7 A.Janko: Naturwiss. 47, 225 (1960)
- 8 H.J.Bauer, E.Schmidbauer: Naturwiss. 11, 425 (1961)
- 9 H.J.Bauer, E.Schmidbauer: Z.Physik 164, 367 (1961)
- 10 W.Andrä: phys.stat.sol. 1, K135 (1961)
- 11 L.Kozlowski, S.Kubiak: phys.stat.sol. 3, K177 (1963)
- 12 H.J.Bauer: Z.Physik 177, 1 (1964)
- 13 B.Baranowski: Acta Met. 12, 322 (1964)
- 14 H.J.Bauer, U.Thomas: Z.Naturforschung 21a, 2106 (1966)
- 15 A.Faessler, R.Schmid: Phys.Verh. 4/5, 149 (1963)
- 16 A.Faessler, R.Schmid: Z.Physik 190, 10 (1966)
- 17 S.v.Aufschnaiter, H.J.Bauer: Z.angew.Physik 17, 209 (1964)
- 18 H.J.Bauer, M.Becker, J.Bofilias: Naturwiss. 53, 17 (1966)
- 19 H.J.Bauer, D.Jonitz: Z.angew.Physik 28, 40 (1969)
- 20 H.J.Bauer, O.Ruczka: Z.angew.Physik 21, 18 (1966)
- 21 H.J.Bauer, E.Pfrenger, K.Stierstadt: Z.Naturforschung 22a, 546 (1967)
- 22 B.Baranowski, J.Szymaszek: phys. stat.sol. 20, K37 (1967)
- 23 H.J.Bauer, K.H.W.Bauer: Z.Naturforschung 22a, 575 (1967)
- 24 K.H.W.Bauer: Diplomarbeit, Sektion Physik der Universität München, 1967
- 25 H.J.Bauer, K.A.Kohler, I.Dietrich, H.G.Kadereit: Phys.Lett. 31A, 57 (1970)

- 26 H.J.Bauer, K.A.Kohler, I.Dietrich, H.G.Kadereit:
Z.angew.Physik 30, 32 (1970)
- 27 K.A.Kohler: Diplomarbeit, Sektion Physik der Uni-
versität München, 1970
- 28 K.Fischer: Springer Tracts in Modern Physics No.54,
Ed. G.Höhler, Springer-Verlag Berlin,
Heidelberg, New York, 1970
- 29 G.K.White: Experimental Techniques in Low Temperature
Physics, Oxford At the Clarendon Press, 1959
Seite 125
- 30 P.Simson, R.Sizmann: Z.Naturforschung 17a, 596 (1962)
- 31 W.Hellenthal, U.Lotter: phys.stat.sol. 35, 291 (1969)
- 32 G.J.van den Berg: in Low Temp.Physics, 9.Int.Conf.,
Plenum Press, New York, 1965
- 33 K.H.Lieser, H.Witte: Z.Phys.Chem.(Leipzig) 202, 32
(1954)
- 34 J.Cermak, A.Kufudakis: Mem.Sci.Rev.Met. 63, 767 (1965)
- 35 W.M.Robertson: Int.Meeting on Hydrogen in Metals,
Jülich Jül.-Conf. 6 Vol.II, 449 (1972)
- 36 G.T.Meaden: Electrical Resistance of Metals, The Int.
Cryogenics Monograph Series, Heywood Books,
London 1966
- 37 W.Gerlach, K.Schneiderhan: Ann.Phys. 6, 772 (1930)
- 38 N.F.Mott: Proc.Roy.Soc. A153, 699 (1936)
- 39 N.V.Volkenshtein, V.P.Dyakina, V.E.Statsev: phys.
stat.sol. b57, 9 (1973)
- 40 A.Sommerfeld, H.Bethe: Elektronentheorie der Metalle,
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York,
1967
- 41 P.Kapitza: Proc.Roy.Soc. 123, 292/342 (1929)
- 42 W.Meissner, H.Scheffers: Phys.ZS 30, 829 (1929)
- 43 W.Meissner, H.Scheffers: Phys.ZS 31, 574 (1930)
- 44 D.Langbein: Z.Physik 167, 83 (1962)
- 45 J.M.Ziman: Canad.J.Phys. 34, 1256 (1956)
- 46 A.B.Pippard: Proc.Roy.Soc. A282, 464 (1964)
- 47 J.O.Strom-Olson: Proc.Roy.Soc. A302, 83 (1967)
- 48 P.G.Klemens, J.L.Jackson: Physics 31, 1421 (1965)
- 49 A.F.Clark, R.L.Powell: Phys.Rev.Lett. 21, 802 (1968)
- 50 F.R.Fickett, A.F.Clark, R.L.Powell: Bull.Am.Phys.Soc.
14, 306 (1969)
- 51 F.R.Fickett: Phys.Rev.B 3, 1941 (1971)
- 52 M.Kohler: Ann.Phys. 32, 211 (1938)

- 53 J.M.Ziman: *Electrons and Phonons*, Oxford University Press, New York 1960
- 54 J.de Launay, R.L.Dolecek, R.T.Webber: *J.Phys.Chem. Solids* 11, 37 (1959)
- 55 M.Becker, H.J.Bauer: *phys.stat.sol.(a)* 24, K141 (1974)
- 56 M.Becker: Dissertation, Fachbereich Physik der Universität München (in Vorbereitung), 1975
- 57 C.Herring: *Phys.Rev.Lett.* 19, 167 (1967)
- 58 G.K.White, R.J.Tainsh: *Phys.Rev.Lett.* 19, 165 (1967)
- 59 G.Thomas, V.A.Marsocci, Ping-Kuo Lin: *Physica* 45, 407 (1969)
- 60 F.C.Schwerer, J.Silcox: *J.appl.Phys.* 39, 2047 (1968)
- 61 S.Kaya: *Sci.Rep.Tokohu Univ.* 17, 1027 (1927)
- 62 W.Döring: *Ann.Phys.* 32, 259 (1938)
- 63 F.C.Schwerer, J.Silcox: *Phys.Rev.Lett.* 20, 101 (1968)
- 64 F.C.Schwerer, J.Silcox: *Phys.Rev.B* 1, 2391 (1970)
- 65 F.C.Schwerer, J.Silcox: *J.Phys.Chem.Solids* 32, 199 (1971)
- 66 R.J.Boughton, J.E.Neighbor: *J.Low Temp.Phys.* 7, 241 (1972)
- 67 S.Fujita: *Phys.Lett.* 39A, 429 (1972)
- 68 J.Kondo: *Progr.Theor.Phys.(Kyoto)* 32, 37 (1964)
- 69 J.Friedel: *Canad.J.Phys.* 34, 1190 (1956)
- 70 J.Friedel: *J.Phys.Radium* 23, 692 (1962)
- 71 A.Blandin, J.Friedel: *J.Phys.Radium* 20, 160 (1959)
- 72 P.W.Anderson: *Phys.Rev.* 124, 41 (1961)
- 73 P.A.Wolff: *Phys.Rev.* 124, 1030 (1961)
- 74 C.Zener: *Phys.Rev.* 81, 440 (1951)
- 75 M.A.Rudermann, C.Kittel: *Phys.Rev.* 96, 99 (1954)
- 76 T.Kasuya: *Progr.Theor.Phys.(Kyoto)* 16, 45 (1956)
- 77 K.Yosida: *Phys.Rev.* 107, 396 (1957)
- 78 A.A.Abrikosov: *Physics* 2, 5 (1965)
- 79 H.Suhl: *Phys.Rev.* 138, 515 (1965)
- 80 Y.Nagaoka: *Phys.Rev.* 138, 1112 (1965)
- 81 P.E.Bloomfield, D.R.Hamann: *Phys.Rev.* 164, 856 (1967)
- 82 J.Zittartz, E.Müller-Hartmann: *Z.Physik* 212, 380 (1968)
- 83 C.B.Duke, S.D.Silverstein: *Phys.Rev.* 161, 456 (1967)
- 84 W.Brenig, W.Götze: *Z.Physik* 217, 188 (1968)

- 85 F.T.Hedgcock, W.B.Muir, T.M.Raudorf, R.Szmidt:
Phys.Rev.Lett. 20, 457 (1968)
- 86 M.D.Daybell, W.A.Steyert: Phys.Rev.Lett. 20, 195
(1968)
- 87 C.F.Eagen, S.Legvold: Phys.Rev.B 6, 1830 (1970)
- 88 P.Monod: Phys.Rev.Lett. 19, 1113 (1967)
- 89 M.T.Beal-Monod, R.A.Weiner: Phys.Rev. 170, 552 (1968)
- 90 M.T.Beal-Monod, R.A.Weiner: Phys.Rev.B 3, 3056 (1971)
- 91 A.N.Gerritsen, J.O.Linde: Physica 17, 573 (1951)
- 92 A.N.Gerritsen, J.O.Linde: Physica 18, 877 (1952)
- 93 D.K.C.Mac Donald, W.B.Pearson: Acta Met. 3, 392 (1955)
- 94 D.K.C.Mac Donald, W.B.Pearson: Proc.Roy.Soc. A219,
373 (1953)
- 95 D.K.C.Mac Donald, W.B.Pearson: Proc.Roy.Soc. A221,
534 (1954)
- 96 W.B.Pearson: Phil.Mag. 46, 911 (1955)
- 97 G.K.White: Canad.J.Phys. 33, 119 (1955)
- 98 M.D.Daybell, W.A.Steyert: Phys.Rev.Lett. 18, 398
(1967)
- 99 M.D.Daybell, W.A.Steyert: Phys.Rev. 167, 536 (1968)
- 100 M.D.Daybell, W.A.Steyert: Phys.Rev. 170, 552 (1968)
- 101 W.J.de Haas, H.B.G.Casimir, G.J. van den Berg:
Physica 5, 225 (1938)
- 102 B.Knock, W.M.Star, H.J.M.van Rogen, G.J.van den Berg:
Physics 30, 1124 (1964)
- 103 Y.Muto, K.Noto, F.T.Hedgcock: Canad.J.Phys. 42, 15
(1964)
- 104 A.R.Harvey, S.Legvold, D.T.Peterson: Phys.Rev.B
4, 4003 (1971)
- 105 H.J.Bauer, K.A.Kohler: Phys.Lett. 41A, 291 (1972)

Frau Dr. I. Dietrich danke ich dafür, daß ich einen großen Teil der Untersuchung als Gast im Tieftemperaturlabor der Siemens AG durchführen konnte. Der Siemens AG verdanke ich die Unterstützung durch ein Ausbildungsstipendium.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Arbeit durch erhebliche Personal- und Sachmittel mitfinanziert.

Lebenslauf

Am 7. Juni 1944 kam ich als drittes Kind des Radiologen Prof. Dr. Albert Kohler und seiner Ehefrau Martha, geb. Gassner, in Bludenz/Vorarlberg zur Welt. Dort besuchte ich vom Herbst 1950 bis zum Umzug meiner Familie nach Grünwald bei München im Frühjahr 1954 die Volksschule. Nach Abschluß der 4. Klasse Volksschule in Grünwald trat ich im Herbst 1954 in das humanistische Theresien-gymnasium in München ein. Die Reifeprüfung legte ich im Juli 1963 ab und leistete anschließend einen 12-monatigen Wehrdienst im österreichischen Bundesheer. Seit Beginn des Studiums der Physik im Winter-Semester 64/65 bin ich an der Universität München immatrikuliert. Die Diplom-Vorprüfung erfolgte am 24.5.1967. Im Herbst 1968 begann ich die Diplomarbeit am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Brandmüller der Sektion Physik. Die im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführte Untersuchung konnte ich nach Ablegung der Diplom-Hauptprüfung am 25.6.1970 in Form einer Doktorarbeit fortsetzen.

